JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1840.

ZWEITER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1840.

ZWEITER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

ZWANZIGSTER BAND.

Mit zwei Kupfertafeln.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

R. u. W. BRANDES, BREITHAUPT, ELSNER, GENTELE, GRÆGER, HESS, v. KOBELL, LAMPADIUS, LŒWIG, LUEDERSDORFF, MULDER, MYLIUS, OSANN, SCHAUER, SCHŒNBEIN, SCHWEIZER, F. SIMON, VOGEL, WEIDMANN, WŒHLER.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber die Fabrication des blausauren Kali's. Von J. G. Gentele. 1

II. Chemische Untersuchung der Steinkohlen von Gittersee am Plauenschen Grunde, nebst einer Charakteristik der anthracitischen Schieferkohle, bisher harter Schiefer genannt. Von W. A. Lampadius. 14

III. Ueber das Helenin. Von C. Gerhardt. 47

IV. Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloeharz und ihre Anwendung in der Färberei. Von Boutin. 56

V. Ueber die freie unterschweflige Säure. Von Langlois. . 61

VI. Ueber das Krystallisationssystem des Eisenapatits. Von August Breithaupt. 64

VII. Beraunit, ein neues Glied der Phyllit-Ordnung. Von August Breithaupt. 66

VIII. Xanthokon, ein neues Glied der Ordnung der Blenden. Von August Breithaupt. 67

IX. Ueber das Verhalten des Asparagins unter hohem Drucke. Von O. L. Erdmann. 69

X. Auffindung des Arseniks. 70

XI. Stickstoffverbindungen des Naphthalins. 71

XII. Ueber die Krystallform des Antimons. 71

XIII. Literarische Nachweisungen. 72

Literatur.

Zweites Heft.

XIV. Ueber die Galle. Von Berzelius. 73

XV. Vergleichende Untersuchung über umgeschmolzenen Gussstahl und Silberstahl. Von Dr. L. Elsner. 110

Nachschrift des Herrn Schauer. 113

XVI. Ueber das Verfahren zu Unterscheidung des Arsens vom Antimon bei der Marsh'schen Methode und die Auffindung von Metallverbindungen in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten. Von Dr. L. Elsner. . . 115

XVII. Nachschrift zu der im 8ten Hefte (Bd. XIX. 469) mitgetheilten Abhandlung: „Beiträge zur mineralog. Kenntniss des Teutoburger Waldes etc.“ Von R. und W. Brandes. . 118

XVIII. Ueber die chemische Wärmeentwickelung. Von Hess. 123

Literatur.

Seite

Drittes Heft.

XIX. Ueber den Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Thätigkeiten. Von C. F. Schönbein. . . . 129
XX. Ueber eine neue Anwendung der galvanischen Kupferpräcipitation zur Vervielfältigung von Gemälden und Zeichnungen in Tuschmanier durch den Druck. Vom Prof. v. Kobell. 151
Nachschrift. 155
XXI. Ueber ein elektro-chemisches Verfahren, Silber und Messing zu vergolden. Von De la Rive. 157
XXII. Ueber das Fluor. Von G. J. Knox. 172
XXIII. Ueber die Bereitung einer Berlinerblau-Auflösung, welche als Saftfarbe und blaue Schreibtinte angewendet werden kann. Von Karl Karmarsch. 175
XXIV. Ueber die Entfärbung des Palmöles. Von Wilhelm Davidson. 184
Nachschrift. 187
XXV. Ueber die Entfernung des stinkenden Geruches von Fischthranen. Von Wilhelm Davidson. 188
Nachschrift. 189
XXVI. Fabrication des Flintglases. 190
XXVII. Natürliches Schwefelcadmium. 190
XXVIII. Nachträgliche Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. Prof. v. Kobell über Vervielfältigung von Zeichnungen durch Galvanismus. Von Erdmann. Mit 1 Kupfertafel. . . 191

Viertes Heft.

XXIX. Ueber Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung zwischen Platinchlorid und Aceton. Von Dr. W. C. Zeise. 193
XXX. Ueber die Verfälschung der fetten Oele. Von Wilhelm Davidson. 235
Nachschrift. 240
XXXI. Ueber die beste Methode Gas zur Erzeugung von Hitze zu verbrennen. Von John Robison. 241
XXXII. Ueber die beste Methode Gas zum Zwecke der Erleuchtung zu verbrennen. Von John Robison. . . . 244
XXXIII. Ueber den Labradorstein von Kijew. Von Dr. Segeth. 253
XXXIV. Phosphorsaures Eisen von Kertsch in der Krimm. Von Dr. Segeth. 256
XXXV. Ueber den Lepidomelan. Von Hausmann u. Wöhler. 258
XXXVI. Ueber die Zusammensetzung des Indigblau's und des Asparagins. Von R. F. Marchand. 261
XXXVII. Ueber die Humussäure. Von Mulder. 265
XXXVIII. Fortsetzung der Mittheilung bestätigender Erfahrungen über die Wirkung humussaurer Basen, vorzüglich der aus Torf bereiteten, als Düngmittel. Von W. A. Lampadius. 267

Seite
XXXIX. Ueber die Gehirnfette. Von Franz Simon. . . 271
XL. Darstellung von Stickgas. 272

Fünftes und sechstes Heft.

XLI. Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w. XVII. Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen. Von J. Dumas. 273
XVIII. Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung. Von J. Liebig. 308
XIX. Bemerkungen über das Substitutionsgesetz des Herrn Dumas. Von Pelouze. 309
XX. Einwirkung der Alkohole auf die Alkalien. Von Dumas und Stass. 314
XXI. Bemerkung des Herrn Pelouze zu vorstehender Note. 317
XXII. Antwort des Herrn Dumas. 317
XLII. Ueber einen neuen Citronenäther. Von Richard Felix Marchand. 318
XLIII. Untersuchungen über das Verhalten der Citronensäure in höherer Temperatur und die daraus hervorgehenden Producte. Von Gustav Ludwig Crasso. 322
XLIV. Einwirkung des Chlors auf einige thierische Substanzen. Von G. J. Mulder. 340
XLV. Ueber die Entfernung des bittern Geschmackes und Moosgeruches des isländischen Mooses u. s. w. Von Wilhelm Davidson. 354
Nachschrift. 358
XLVI. Ueber Krapp, die Benutzung des Krapproths zum Tafeldruck und das Verhalten dieses rothen Farbstoffes gegen einige Salze. Von Dr. Gräger. 359
XLVII. Ueber die Auflöslichkeit des Silbers in schwefelsaurem Eisenoxyd. Von A. Vogel. 362
XLVIII. Ueber die Thonarten und die Einwirkung derselben auf das Kochsalz. Von Thomas Leykauf. 367
XLIX. Beitrag zur Heliographie. Von G. Osann. . . . 369
L. Ueber das Telluräthyl. Von Wöhler. 371
LI. Vorläufige Notiz über die Bildung und Darstellung des blauen Titanoxydes auf trocknem Wege und über die Ursache der blauen Farbe mancher Hohofenschlacken. Von Carl Kersten. 373
LII. Ueber die Beryllerde. 376
LIII. Preisaufgaben. 379
LIV. Literarische Nachweisungen. 384

Siebentes Heft.

LV. Fortgesetzte Untersuchungen über den Xylit und seine Zersetzungsproducte. Von Salomon Weidmann und Eduard Schweizer. 385

Seite

LVI. Ueber die Einwirkung des Kaliums (und Natriums) auf einige Aethyloxydsalze. Von Carl Löwig und Sal. Weidmann. 414

LVII. Ueber die aus dem Stearopten des Pfeffermünzöles entstehenden Verbindungen. Von Robert Kane. . . . 439

LVIII. Ausmittelung des Stärkegehalts der Kartoffeln. Von Dr. Lüdersdorff. 445

LIX. Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo. Von J. Fritsche. 453

Nachschrift von Erdmann. 457

LX. Ueber einige scheereritähnliche Verbindungen. Von Forchhammer. 459

LXI. Literarische Nachweisungen. 464

Achtes Heft.

LXII. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. Von Dr. C. Schafhaeutl. 465

LXIII. Ueber die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd. Von Adolph Rose. 485

LXIV. Ueber das Oel aus dem Esdragon, der Sabina, das Cinnhydramid und das Campherbrömür. Von Laurent. . . 497

LXV. Ueber die Chlornaphthalinsäure und die Producte aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Naphthalinchlorüre. Von Laurent. 499

LXVI. Ueber eine neue Verbindung des Platinchlorürs mit Ammoniak, als Radical der Salze von Gros. Von Jules Reiset. 500

LXVII. Ueber den künstlichen Pyroxen in den Schlacken der Hohöfen. Von Nöggerath. 501

LXVIII. Ueber die Oxydation der Metalle durch Glas und den Mangel an Durchsichtigkeit bei alten Gläsern. Von Georg Knox. 503

LXIX. Darstellung von Kupferoxydul. 505

LXX. Versuche über die Stärke und den Preis der Beleuchtung mit Stearinsäurekerzen. (Milly-Kerzen). 506

LXXI. Fabrication von chlorsaurem Kali. 506

LXXII. Ueber das sogenannte Phosphorhydrat. Von R. F. Marchand. 506

LXXIII. Ueber das Vorkommen der Harnsäure in der Gartenschnecke und andern Species der Gattung Helix. Von C. Mylius. 509

LXXIV. Literarische Nachweisungen. 511

Literatur.

I.

Ueber die Fabrication des blausauren Kali's.

Von

J. G. GENTELE,

technischem Chemiker in Freiburg im Breisgau.

I. Ueber die Untersuchung der eisenblausauren Kalimutterlaugen.

Ich habe in Dingler's *Journal, 2. Augustheft 1836,* Einiges über eisenblausaures Kali und dessen Fabrication im Grossen bemerkt, unter anderm den schädlichen Einfluss erwähnt, den *Schwefelkalium, Kieselerde, schwefelsaures Kali etc.* unter der Pottasche äussern können. Obgleich nun ausgemacht ist, dass das reinste, von jenen genannten Unreinigkeiten freieste Kali in gewisser Proportion zur Kohle am vorzüglichsten zur Bildung von Cyaneisenkalium sein muss, so ist es doch eben so schwer, sich des reinen Stoffes stets zu bedienen. Ja man ist sogar genöthigt, solche Stoffe anzuwenden, von denen man überzeugt ist, dass sie von allen der Bildung des Cyaneisenkaliums schädlichen Unreinigkeiten enthalten. Ich meine z. B. die Mutterlaugen des eisenblausauren Kali's; diese werden nach und nach immer *kieselerdehaltiger*, je öfter sie gedient haben, denn allemal schiesst mit dem blausauren Kali wieder reines Kali heraus, während die Kieselerde zurückbleibt, die sich erstlich in jeder Portion Pottasche befindet, dann aus zufällig in den Schmelzkessel fallendem Gemäuer und aus den thierischen Stoffen selbst mit aufgenommen wird.

Eine ähnliche Vermehrung erhalten alle diejenigen Salze, welche bei der Operation des Schmelzens unzersetzt bleiben; hierzu gehören namentlich Chlorkalium und Chlornatrium, die theils schon in der Pottasche enthalten sind, theils aber erst entstehen, ohne jedoch wieder zersetzt zu werden.

Hieraus geht hervor, dass man sich bei der Fabrication bedeutend irrt, wenn man die Mutterlaugen des eisenblausauren

Kali's immerwährend statt Pottasche betrachtet und anwendet; ja wenn ein gewisses Verhältniss zwischen Anwendung der thierischen Stoffe und der Pottasche ein bestes ist, so sieht man leicht ein, dass man ganz unsicher geht, wenn man nicht auf *gegründete Ursachen* hin die eingedampfte Mutterlauge statt irgend einer Qualität und Menge Pottasche verwendet. Dieses ist nun aber auch der Fall; ja man ist in dem Fache der eisenblausauren Kalifabrication noch auf so unsicherer Praxis, wie es in keinem andern chemischen Gewerbe der Fall ist, weil theils die Wege zu genauen Untersuchungen zu langweilig sind, als dass der Fabricant Zeit darüber versäumen könnte, theils weil so viele Umstände zu gleicher Zeit in Wirkung und Beziehung treten, dass man am Ende aller und mannigfaltiger Versuche nicht weiss, welcher Ursache man die vortheilhaftere Production beizumessen habe.

Bisher hinderte die schwierige Untersuchung der *Mutterlaugen des eisenblausauren Kali's*, bevor man sie anwendete, sehr eine Vergleichung der Resultate, denn diese muss immer wieder anstatt Pottasche angewendet werden, obgleich sich diese Mutterlaugen aus schon berührten Gründen bald ganz anders verhalten müssen. Man war daher stets in Ungewissheit, in wie weit die Bestandtheile der Mutterlauge mitwirkten, da ihre Bestimmung in so kurzer Zeit, als es sein sollte, auf directem Wege nicht möglich war. Ich habe mich bemüht, eine Methode zur Untersuchung aufzufinden, wodurch sie geschehen kann und man der Schwierigkeiten überhoben ist, welche die Bestimmung der *Kieselerde* verursacht; denn die Bestimmung dieser ist die grösste Schwierigkeit, da sie sehr leicht sich in überschüssiger Säure, die man zur Ausscheidung anwendet, wieder auflöst, andere Trennungsmethoden aber noch mehr Umstände veranlassen.

Vorher noch einige Bemerkungen. Ich habe in meiner berührten Abhandlung im Dingler'schen Journale mitgetheilt, dass das schwefelsaure Kali in der Pottasche zur Erzeugung von *Schwefelcyankalium* beitrage; auf gleiche Weise muss der Schwefelgehalt der thierischen Stoffe selbst wirken, nämlich ebenfalls eine Menge dieser Verbindung erzeugen.

Das Verhalten der Mutterlaugen des blausauren Kali's ist

nun in Bezug auf Obiges äusserst merkwürdig. Wie die rohe eisenblausaure Kalilauge, aus der man das eisenblausaure Kali als Rohsalz anschiessen lässt, die Eigenschaft hat, mit allen den Reagentien, welche die *Hydrothionsäure* anzeigen, auf *Hydrothionsäure* mehr und minder stark zu reagiren, so hat diese Eigenschaft die Mutterlauge eben so und gewinnt sie immer mehr, je öfter sie gebraucht wurde, wohl aus demselben Grunde, aus welchem sich der Gehalt der andern Salze und der Kieselerde eben so vermehrt, jedoch ohne dass man das Dasein von schwefelblausaurem Kali nachweisen könnte, da die Entziehung des Schwefels durch Metalloxyde zwar gelingt, aber in Ungewissheit lässt, ob Blausäure mit ihr verbunden war, die sich sehr schnell in Ammoniak zersetzt, welches sich ohne dieses aus der Lauge entbindet. Eine Fällung mit einem Metallsalze giebt aber immer nur einen Niederschlag, der dem des Schwefelmetalls an Farbe gleich ist.

Auch die Grösse dieses Bestandtheils muss untersucht werden können, damit man beurtheilen kann, wann die fernere Verwendung dieser Mutterlauge zu grossen Nachtheil hervorbringt.

Untersuchungsmethode der eingedampften blausauren Kalimutterlaugen.

Die Untersuchung derselben muss von einer solchen Probe geschehen, die der Mutterlauge, wie man sie wieder anwendet, gleich ist. Mehrere Stücke der Suite werden zusammengenommen, zerstossen und durch einander gemengt, und damit diess auf's genaueste geschehe, noch das Zerstossene und Gemengte zusammen gesiebt.

a) 5 Gramme davon untersucht man alkalimetrisch vermittelst einer Probeflüssigkeit, welche für unverwitterte krystallisirte Soda 36 Grade zeigt, um den Alkaligehalt kennen zu lernen. Jeder Grad des Alkalimeters zeigt für 100 der untersuchten Mutterlauge 0,915 Kaligehalt an. Mithin wären in 100 einer untersuchten Mutterlauge von 50 Graden z. B. 45,750 Theile Kaligehalt. Dieser wird als Bestandtheil vorgemerkt.

b) 100 Gramme davon wiegt man eben so genau ab und löst sie in einem kleinen Zuckergläschen in Wasser auf; dann

wiegt man ein passendes Gläschen mit verdünnter Schwefelsäure (alkalimetrischer Probeflüssigkeit) sammt dem Inhalt, damit man zurückwiegen könne, was man herausgiesst. Damit nichts verschleudert wird, muss das Gläschen zum Ausgiessen bequem sein. Erstere Auflösung sei in dem Gläschen A, so bestimmt man ihr Gewicht mit dem Glase, also ihr Bruttogewicht, auf's genaueste und setzt es = A. Eben so verfährt man mit der verdünnten Schwefelsäure, deren Bruttogewicht (Gewicht sammt dem Glase) man = B setzt. Nun sättigt man die Lösung A mit der Schwefelsäure aus B, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt (das Glasstäbchen zum Umrühren in A ist dazugewogen), und wiegt beide Gefässe mit ihrem Inhalt wieder.

Man erhält dann ein Gewicht A II und B II.

Die Schwefelsäure, die aus B I gegossen wurde, beträgt x und wird zu A gezählt, und A II soll nun = A + x sein. Allein da beim Sättigen der Auflösung in A *Kohlensäure* und *Hydrothionsäure* entweicht, welche wiegen, so findet man auf der Wage gegen A + x eine Differenz, welche nun, wenn das Wägen überall genau und auf einer genauen Wage und die Manipulation ohne Verschleuderung geschehen ist, = dem Gewicht dieser Gase gesetzt werden kann, welches man einstweilen vormerkt.

c) Es ist nun nothwendig, einen andern Versuch anzustellen, aus welchem hervorgeht, wie dieses gefundene Gewicht auf die Hydrothionsäure und Kohlensäure zu theilen ist. Zu dem Ende verschaffe man sich *chemisch reines kohlensaures Bleioxyd*, welches man sich am besten selbst durch Fällung von Bleizucker mit kohlensaurem Natron verschafft, und wende es in trocknem Zustande an. Man wiege sich davon in ein Gefäss ein gewisses Gewicht und tarire das Gefäss sammt Löffelchen zum Herausnehmen, um nachher es wieder abwiegen und das Davongenommene bestimmen zu können. Ferner mache man eine Auflösung von 100 Grammen der zu untersuchenden Mutterlaugen und filtrire sie unter Hinzugabe der Aussüsswasser. In diese Lösung trage man erst gramm-, dann decigrammweise von dem Bleiweisse ein, aber nicht über den Punct, wo aller Schwefel des Schwefelkaliums entzogen ist.

Dieser Punct ist erreicht, wenn etwas Geringes des zugesetzten Bleiweisses weiss niederfällt, oder wenn, was sich besser erkennen lässt, ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papierchen nicht mehr braun gefärbt wird. Die Vorsicht ist anzuwenden, dass man nicht eher wieder eine neue Portion des kohlensauren Bleioxyds hinzuthue, als bis das erst zugesetzte gut zertheilt ist und Zeit hatte, sich in Schwefelblei zu zersetzen. Am sichersten geht dieser Process bei Erwärmung der Auflösung über der Weingeistlampe vor sich.

Wenn man die Entschwefelung der Flüssigkeit auf diese Weise erreicht hat, so bestimmt man durch Zurückwiegen des kohlensauren Bleioxydes das verbrauchte Quantum, welches = der Differenz ist. Da 134 kohlensaures Bleioxyd 17 Theilen *Hydrothionsäure* entsprechen, so berechnet man durch Proportion diesen Betrag. Es seien z. B. 50 kohlensaures Bleioxyd erforderlich gewesen, so entspricht dieses Quantum 134 : 17 = 50 : x; x = 6,34 Hydrothionsäure.

Diesen Betrag zieht man nun von dem unter b erhaltenen Betrage der beiden Gase ab, und es bleibt für die Kohlensäure der Rest. Beide gefundenen Gewichte wird man nun zu den Bestandtheilen in 100 setzen.

Es bleibt nun noch übrig, den Betrag der andern Salze auszumitteln und zu den bereits in 100 gefundenen zuzuzählen; die Differenz oder das Supplement zu 100 ist dann gleich dem Kieselerdegehalt.

Die übrigen Salze sind *Kochsalz* und *Chlornatrium*, wenig *schwefelsaures Kali*, da dieses nicht bestehen kann, und diese werden nur dadurch schädlich, dass man glaubt, statt ihrer Pottasche in der Arbeit zu haben. Da es zu schwer ist, schnell zu untersuchen, ob das salzsaure Salz Kochsalz oder salzsaures Kali sei, so ist anzunehmen, als sei das gefundene Salz die Hälfte von beiden, und man irrt sich nicht viel auf Rechnung der Kieselerde, da ihr stöchiometrisches Gewicht nicht ausserordentlich verschieden ist; auch giebt schon die folgende Untersuchung einen hinreichenden Maassstab, ob man sie viel oder wenig zu beachten habe.

d) 100 Gramme sättigt man mit chemisch reiner *Essigsäure*, filtrirt die helle Lösung und fällt mit *salpetersaurem Silberoxyd*. Die Ausscheidung der Kieselerde berücksichtigt

man dabei nicht, indem man durch gutes Auswaschen, wodurch sich aber fast alles wieder löst, die Chlorsalze doch in der filtrirten Auflösung erhält. Da es der Fall sein könnte, dass Kieselerde mit niederfiele, oder auch schon der Leichtigkeit des Untersuchens wegen, bestimmt man die Menge des zur Fällung nöthigen salpetersauren Silberoxyds, indem man eine Auflösung macht, deren Gehalt man kennt. Dann berechnet man aus dem verbrauchten Quantum derselben den aufgewendeten Gehalt; da 170 Silbersalpeter 74,6 Chlorkalium und 58,7 Kochsalz entsprechen, so kann man als das Mittel annehmen, dass 170 Silbersalpeter 66,6 Chlorsalz entsprechen. Hat man nun auf diese Art die übrigen Bestandtheile der Mutterlauge in 100 annäherungsweise gefunden, so macht die Ergänzung oder Differenz die Summe für Kieselerde aus; denn eben so wenig als andere noch geringere Vorkommnisse kann für den Fabricanten noch die Spur eisenblausauren Kali's, die sich noch in derselben vorfindet, ein Gegenstand der qualitativen Untersuchung sein.

Jede andere genauere Untersuchungsweise ist dem Fabricanten schon deswegen ganz unausführbar, da es erheischt wird, dass sie in einem Tage geschehen sei, um sich darnach richten zu können, wenn schon den andern Tag die Mutterlauge wieder in Fabrication kommt, wie es der Fall sein muss, wenn nicht gar zu viel Betriebscapital zur Vorräthighaltung von Pottasche erfordert werden soll; sie ist aber auch hinreichend genau, da der reine Kaligehalt ganz genau, eben so genau der Schwefelwasserstoffsäurebetrag so wie der der Kohlensäure dadurch gefunden werden kann. Die Ungewissheit, ob das salzsaure Salz Kochsalz oder salzsaures Kali sei, verursacht allein einige Ungewissheit des Verhältnisses zwischen Kieselerde und diesen Salzen unter sich, jedoch kann dieses nicht mehr als $\frac{58,7}{74,6}$ betragen.

II. Merkwürdige Erscheinungen beim sogenannten Schmelzen des blausauren Kali's.

1) Es scheint, dass ein zu grosser Ueberschuss von Kali gegen die Thier-Kohle die Bildung von Cyaneisenkalium verhindert, wenigstens ist es gewiss, dass weniger eisenblausaures Kali gebildet wird, wenn das Verhältniss 75 Pottasche zu

55—60 thierischer Kohle in der Art besteht, dass die Pottasche, welche zum Schmelzen angewendet wurde, über 54—60 alkalimetrische Grade hatte. Ich leitete diese Minderausbeute früher davon ab, dass ich sagte, bei einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali und geeigneter Temperatur werde durch den Kohlenstoff des Cyans die Kohlensäure zerlegt, somit das Cyan zerstört; allein dieses scheint nicht der Fall zu sein, da ja nach dem Schmelzen noch doppeltkohlensaures Kali sich zeigte und das Cyan doch nebenbei bestehen konnte. Dessenungeachtet bin ich noch derselben Meinung, da besonders nicht doppeltkohlensaures Kali in der Glühhitze und bei Gegenwart von überschüssiger Kohle, wie sie von der Thierkohle zurückbleibt, bestehen kann. Demnach muss sich unbedingt das kohlensaure Kali erst beim Auflösen mit Kohlensäure mehr und mehr sättigen, was auch nicht in dem Maasse durch Anziehung derselben aus der Luft erfolgen kann. Sie muss also erst durch eine vorgehende Zersetzung in den Laugen selbst entstehen.

Ich war stets der Meinung, durch das Kochen der Rohlaugen der Masse werde nach und nach immer mehr *eisenblausaures Kali zersetzt*, indem sich Ammoniak erzeuge, und diese Annahme wurde dadurch gerechtfertigt, dass es sich ergab, dass in allen den Fällen, wo bei der Manipulation im Grossen starke Ammoniakentbindung eintrat, auch eine mindere Ausbeute mit verbunden war. Ich kann jedoch nach neu angestellten Versuchen erklären, dass durchaus keine Zersetzung des eisenblausauren Kali's beim Kochen der Rohlauge mehr stattfinde; denn Laugen einer abgelaugten Masse gleich getheilt und die eine Partie langsam eingedunstet auf 32° Beaumé, die andern so rasch als möglich zum Trockenwerden, und bei Wiederauflösen, nochmaligem Einkochen auf diesen Zustand und Wiederauflösen auf 32° Beaumé, ferner gleiches Krystallisiren, lieferten eine so geringe Differenz, dass diese nur von der unmerklich ungenauen Concentration der Laugen zur Krystallisation abgeleitet werden konnte.

Eben so wenig rührt die Ammoniak-Entwickelung dabei von blausaurem Kali her, das nicht mit Eisenoxydul vereinigt ist und welches sich bekanntlich beim Kochen in Ammoniak zersetzt; denn man findet bei folgender Untersuchung nur eine Spur davon in der Rohmasse: Man löse die rohe Masse in

wasserlosem Alkohol auf, in welchem sich wohl das Cyankalium, aber nicht Eisencyankalium auflöst; so wird man nach dem Zusatz von Eisenoxydulhydrat, das frisch bereitet ist und welches sich mit dem Cyankalium zu Eisencyankalium verbindet, nichts des letztern entstehen sehen, oder nur eine Spur, da mit Eisenvitriol nur eine Spur von blauem Niederschlag erfolgt. Da ich in der Meinung war, dass diese Ammoniakentwickelung im Grossen davon herrühren solle, dass sich blausaures Kali in der Lauge befinde, so wollte ich durch Zusatz von Eisenoxydulhydrat eine Mehrausbeute des eisenblausauren Kali's erlangen; allein es gelang nicht, weil eben kein blausaures Kali vorhanden war, das in eisenblausaures Kali zu verwandeln gewesen wäre. Dieser Umstand bestimmt nothwendiger Weise zu der Annahme, dass die Ammoniakerzeugung dem vorhandengewesenen *cyansauren Kali* zuzuschreiben sei. Ich hatte zwar nicht fernere Gelegenheit, das cyansaure Kali aus der Masse durch Auflösen in Alkohol herzustellen, allein höchst wahrscheinlich ist doch das cyansaure Kali die Ursache dieser Ammoniakentwickelung, und es ist einem Chemiker, der Gelegenheit hat, sich damit zu beschäftigen, eine leichte Aufgabe, ihre Richtigkeit oder Unrichtigkeit zu beweisen. Vorerst gründet sie sich auf das Nichtvorhandensein von zersetzbarem blausauren Kali, als durch dessen Zersetzung ebenfalls Ammoniak und Kohlensäure entstehen soll (Gmelin *I. S. 566.*), dass cyansaures Kali (Gmelin *I. S. 568.*) sich so leicht in Ammoniak und kohlensaures Kali zersetzt, und dass es wohl in der Masse angenommen werden kann, indem die Rohmasse auf eine Art erzeugt wird, wo sich sehr leicht (Gmelin *I. S. 459 u. 460.*) Cyansäure bilden kann. In sofern Cyansäure (siehe Gmelin *I. S. 460*) sich in Berührung mit Wasser allmählig in doppeltkohlensaures Ammoniak zersetzt, ist auch anzunehmen, dass sich cyansaures Kali auf gleiche Weise in doppeltkohlensaures Kali und Ammoniak zersetze, und somit wäre hierauf die Entstehung des doppeltkohlensauren Kali's und des Ammoniaks sehr leicht zu begründen.

Die Menge des doppeltkohlensauren Kali's, die dabei erzielt wird, ist so bedeutend, dass nach dem ersten Verbrauch der Pottasche sogar die Mutterlaugen neben den andern genannten Salzen nur aus diesem sehr leicht anschiessenden Salze bestehen.

Hieraus liessen sich, in sofern die Thatsache unbezweifelt dargethan ist, dass neben Cyaneisenkalium eine Menge cyansaures Kali erzeugt werde, wichtige Folgerungen machen für die Operation im Ofen, und darauf hin vielleicht das technische Verfahren verbessern oder so abändern, dass dieses cyansaure Kali ebenfalls in Cyaneisenkalium zersetzt und gewonnen wird. Hierzu scheinen die in Gmelin *I. S. 567* angegebenen Zersetzungsarten des cyansauren Kali's zum Theil Anlass geben zu können; auch sieht man ein, dass nur Entziehung von 1 Mg. Sauerstoff nöthig ist, um das Cyan wieder zu bilden, das sich dann mit Eisen und Kalium vereinigen könnte.

Da der Luftzutritt besonders auch zu der Bildung desselben beiträgt, so wird man ihn so viel als möglich abhalten müssen. Auch lässt sich vermuthen, dass bei überschüssiger Pottasche das Cyan oder dessen vorhandene Bestandtheile wirklich theils die Pottasche reducire, unter Aufnahme des Sauerstoffs der Kohlensäure und Verbindung mit dem Kali zu cyansaurem Kali, womit also Verlust an Cyaneisenkalium stattfinden muss.

2) Sobald man reineres Kali zur Bereitung der Schmelzen anwendet, so wird man finden, dass der Gang der ganzen Schmelzoperation schwieriger ist, dass nämlich die Pottasche vor dem Eintrag längere Zeit zum Schmelzen erfordert und beim Eintrag schwerer wieder jedesmal flüssig zu bringen ist. Dieses kann bei reinerer Pottasche, wo dieses statthat, Ursache der Minderausbeute werden, da vielleicht in der erhöhten Wärme um so mehr die erwähnten Zersetzungsarten wie durch die längere Dauer der Operation befördert werden mögen. Dagegen wendet man theilweise die Mutterlaugen an, oder eine Pottasche, die bei guter Trockenheit weniger alkalimetrische Grade hat; so findet man einen viel leichtern Gang der Schmelzen in kürzerer Zeit und wohl bei niedrigerer Temperatur, da sie nicht so lange im Ofen bleiben. Damit ist zugleich, wenn nur nicht allzuviel *Kieselerde* und *Schwefelkalium* oder *schwefelsaures Kali* als Bestandtheil vorhanden war, eine Mehrausbeute erzielt.

Der Grund mag der sein, dass bei einem solchen Kaligemenge für so viel Cyankalium, als sich bilden kann, hinreichend genug kohlensaures Kali und nicht zu viel vorhanden ist, und

dass die Schmelzung bei einem Hitzegrad vor sich gehen kann, wo mehr Cyaneisenkalium als cyansaures Kali erzeugt wird.

Es wäre eine Aufgabe zu lösen, welches Salzgemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron oder salzsaurem Kali am leichtesten in Fluss käme, und man würde ein solches Gemenge, dem man allemal das durch Entziehung des Cyaneisenkaliums ausgeschiedene Kali wieder bei der neuen Anwendung in reiner Form ersetzte, vielleicht am vortheilhaftesten finden.

Die Dauer der Schmelzen und der Hitzegrad, bei dem geschmolzen wird, haben auch noch einen anderen Einfluss beim Schmelzen, der zu bedeutenden Verlusten führen kann. Dieser besteht in der Verflüchtigung einer grösseren Menge von Kali. Diese Verflüchtigung geht ausserordentlich rasch vor sich, so dass in einer halben Stunde längerer Dauer die ausgezogene Schmelzmasse 5—6 Pfd. weniger wiegt.

Wählt man ein solches Schmelzverhältniss, dass die Dauer durch Eintrag eines grösseren Verhältnisses Kohle stark verlängert wird, wie es deswegen geschieht, weil am Ende die Masse nur langsam wieder erweicht, so wiegen die Schmelzen oft doch nicht mehr, d. h. die Zunahme an Gewicht durch die grössere Menge Kohle verschwindet durch die Verflüchtigung von Kali oder Kalium. Dieser Verlust ist sehr zu berücksichtigen, da bei einem jährlichen Betrieb auf diese Art eine Menge Verlust an Kali stattfindet; deswegen könnte auch ein leichtflüssiges, jedoch für die Bildung des Cyaneisenkaliums unschädliches Salzgemenge in diesem Betrachte nützlich werden.

III. Ueber die Reinigung der Pottasche zur Fabrication des blausauren Kali's.

Wenn erwiesen ist, dass bei Vorhandensein von schwefelsaurem Kali sich Schwefelcyankalium erzeugt, so kann die Pottasche am besten dadurch gereinigt werden, dass man sie kalt mit wenig Wasser auflöst, durch blosses Einweichen; dabei löst sich, wenn eine Lauge von 45° Beaumé erzeugt wird, die man durch Absetzen vom ungelösten trennt, nur äusserst wenig schwefelsaures Kali mit auf; dieses bleibt ungelöst im Bodensatze zurück. Laugt man den Bodensatz ferner aus, und sammelt man die Auflösungen, auch die schwächsten nachge-

henden, ganz *rein*, dampft dann auf etwa 35° Beaumé ein, so scheidet sich bis dorthin das meiste schwefel- und salzsaure Kali aus, und man trennt die reinere Lauge von dem, was sich nach dem Erkalten noch abgesetzt hat, und dampft dann die erste abgezogene Lauge nun mit letzterer ein, wodurch ziemlich reines kohlensaures Kali gewonnen wird. Wendet man *calcinirte* Pottasche an, so kann man durch Wiederauflösen des getrennten Salzes zu einer Lauge von 16 — 17° Beaumé, durch Absetzen in der Wärme, Zurückbringen der hellen Lauge in den Kessel, wo sie wieder zum Kochen erwärmt wird, und Erkaltenlassen in dem erwärmten Kessel, wobei noch langsame Abdampfung erfolgt, das *schwefelsaure Kali* in grossen Krystallen als sogenanntes *Perlsalz*, wie es im Handel vorkommt, erhalten.

IV. Einige Bemerkungen über die Abgänge der blausauren Kalifabrication.

Die nach der Auslaugung der Schmelzen des blausauren Kali's bleibenden Rückstände von thierischer Kohle geben, neuerdings mit Pottasche behandelt, noch ein Geringes von blausaurem Kali. Wenn man sie längere Zeit liegen lässt, so erzeugt sich in den davon aufgeschichteten und der Verwitterung an der atmosphärischen Luft ausgesetzten Resten von zurückgebliebener Eisenfeile und Eisenstücken, die z. B. im Leder waren, als Schuhnägeln, eine Menge Eisenoxyd, das sich durch gelbe Flocken bezeichnet. Auch wittert aus den Haufen derartiger Stoffe nach und nach ein weissgelbes Salz aus, so wie auch hie und da Streifen und Flocken mit blauer Farbe von Cyaneisencyanür entstehen. Unternimmt man nach längerer Verwitterung eine Auslaugung, indem man die Stoffe mit 5 und 10 Procent ungelöschtem Kalk mengt und sie wie Aescher behandelt, so erhält man, durch mehrfaches Uebertragen der erst schwachen Laugen auf frische Aescher, Laugen von 10 — 17° Beaumé.

Diese Laugen, deren Erzeugung sehr einfach ist, lassen sich vortheilhaft benutzen. Kocht man sie nämlich ein, so fällt, wenn man die verdampfte Lauge immer wieder durch frische Lauge ersetzt, immerfort schwefelsaures Kali nieder, das man ausschöpfen kann. Nur nach und nach, höchst langsam, steigen in der durch frische Lauge immerfort gespeisten Lauge die

Aräometergrade, indem nämlich, da alles schwefelsaure Kali bei stärkerer Concentration niederfällt, die gelösten Bestandtheile, die eine grössere Concentration erlangen, sich fast nur auf Schwefelkalium und eisenblausaures Kali reduciren. Durch Zusatz von kohlensaurem Kali wird der eisenblausaure Kalk in eisenblausaures Kali zerlegt, und es schiesst daraus nebst dem schon in der Lauge vorhanden gewesenen, nach Filtration der auf 32° Beaumé eingedampften Laugen an, und beträgt noch Procente von der angewendeten thierischen Kohle.

Da die Manipulation des Auslaugens und Eindampfens reichlich durch das gewonnene schwefelsaure Kali belohnt wird, so ist diese eisenblausaure Kaliausbeute aus solchen Stoffen noch als baarer Gewinn anzusehen.

Da dem schwefelsauren Kali, das bei der Abdampfung ausgeschöpft wird, immer eine Spur eisenblausauren Kali's mechanisch anhängen bleibt, so ist seines Gebrauches z. B. in Alaunwerken wegen, wo er denselben blau färben würde, eine Entfernung dieses Anhängsels nothwendig. Zu diesem Ende kocht man es portionenweise in einer und derselben Auflösung von schwefelsaurem Kali von 17° Beaumé (auf höhere Aräometergrade sättigt sich die Lauge nicht) aus und wäscht es noch in kaltem Wasser, das man ebenfalls wiederholt anwendet, wodurch es nur noch spurweise blau reagirend gewonnen wird. Die hiervon erhaltenen Laugen und Waschwasser haben dann das leichter als schwefelsaures Kali lösliche eisenblausaure Kali aufgenommen und werden dann mit frischer Lauge zur Fällung ihres schwefelsauren und Gewinnung ihres eisenblausauren Kaligehaltes wieder eingedampft.

Der rückständige Rest der Thierkohle kann nun noch mehrfache Benutzungen erleiden. Man schlämmt ihn durch gröbere Siebe, wo die Eisenreste, die in den Horn- und Lederwaaren enthalten waren, zum Theil gewonnen werden, und er kann an Stahlschmelzereien verwerthet werden, da es durch diese Passage in Stahl verwandelt worden ist. Die mehr eisenfreie thierische Kohle, die noch weiter geschlämmt und ausgewaschen wird, dient nach wiederholtem Glühen als ein gutes Klärpulver, besonders für essigsaure Salze, wie bei der Bleizuckerfabrication. Andrerseits kann die mehr eisenoxydhaltige Kohle zur Entschwefelung des Schwefelkaliums dienen,

und sie leistet bei nachfolgender Verwendung der blausauren Kalimutterlaugen sehr gute Dienste.

V. Ueber die vortheilhaftere Verwendung der blausauren Kalimutterlaugen.

Wenn einmal die Mutterlaugen des blausauren Kali's zu überfüllt von Schwefelkalium- und Kieselerdegehalt sind, so ist es das Beste, sie nicht wieder anzuwenden zu diesem Behufe. Der Schwefelgehalt lässt sich zwar wie der Kieselerdegehalt ausscheiden, allein letzterer mit solchen Umständlichkeiten und solchem Zeitaufwande, dass es nicht Sache für den Fabricanten ist. Er müsste die entschwefelte Lauge der Luft aussetzen, damit sie Kohlensäure anzöge und in diesem Maasse Kieselerde fallen liesse, deren Filtration und Auswaschen noch weit schwieriger ist, da mit dem Auswaschen zugleich Wiederauflösung der Kieselerde verbunden ist. Demnach kann der Fabricant nicht darauf reflectiren, es zum Behufe der eisenblausauren Kalifabrication wieder zu reinigen, da ihm dieser Kaligehalt viel theurer zu stehen käme, als er ihn sich durch Ankauf verschaffen kann.

Ist der Fabricant des blausauren Kali's zugleich Farbenfabricant, so kann er diese Mutterlauge auf andere Weise viel vortheilhafter benutzen, besonders aber zu einem *weissen Farbenkörper*, der sehr gut unter die blauen Farben statt andrer weisser Beimengungen, als Alaunerde, taugt, da er sehr mild und leicht zerreiblich bleibt. Dann muss sie aber vorher entschwefelt werden. Diess geschieht folgendermaassen. Die Mutterlauge wird mit Wasser auf etliche zwanzig Grad Beaumé verdünnt. Hierauf setzt man nach und nach von den eisenoxydhydrathaltigen ungeglühten geschlämmten Rückständen bei erfolgtem Aufwärmen der Lauge zum Kochen hinzu, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung keinen braunen Niederschlag mehr, sondern einen weissen erzeugt, somit aller Schwefelgehalt gefällt ist.

Jetzt braucht man nur die Lauge von der in starker Quantität nöthig gewesenen Kohle durch Filtration und Auswaschen zu trennen, und man hat dann kieselsaures und kohlensaures Kali.

Um den damit zu erzielenden Farbenkörper zu bekommen,

schlägt man mit dieser Auflösung eine Alaunlösung nieder, und man erhält eine sehr durch die Kieselerde im Gewichte vermehrte (kieselsaure) Alaunerde, die zu einem äusserst zarten sehr weissen und milden Pulver für sich, und in Verbindung mit Farben eben so zart auftrocknet. Ein eben solcher, noch lockererer Niederschlag wird gewonnen, wenn man statt Alaun *schwefelsaure Bittererde* nimmt. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlags ist um so grösser, je grösser der Kieselerdegehalt der Lauge war.

Würde man die Lauge unentschwefelt anwenden wollen, so würde der Niederschlag durch Schwefeleisen schmuzig, wenn der Alaun oder die Bittererde nur im geringsten eisenhaltig gewesen wäre.

Ist eine Seifensiederei etwa mit einer solchen Fabrik vereinigt, so kann man diese Lauge auch ätzend machen und sie zum Seifensieden mit benutzen, auf welche Art man dann kieselerdehaltige Seife bekommt; denn die Kieselerde scheidet sich während dem Verseifen aus. Auch kann man zu diesem Behufe die entschwefelte Lauge vorher der Luft aussetzen, dass Kieselerde niederfalle. Man kann sie dann (die Kieselerde nämlich) unausgewaschen der Seife zusetzen, wenn sie ausgeschöpft wird, und man erhält eine kieselerde- und kohlensaures Kali haltige Seife, die sehr gut reinigt.

II.

Chemische Untersuchung der Steinkohlen von Gittersee am Plauenschen Grunde, nebst einer Charakteristik der anthracitischen Schieferkohle, bisher harter Schiefer genannt.

Von

W. A. LAMPADIUS.

Der seit einigen Jahren bei Gittersee im aufsteigenden Kohlengebirge des rechten Ufers der Weiseritz in lebhaften Betrieb gesetzte Steinkohlenbergbau gab Veranlassung zu nachfolgenden Untersuchungen der daselbst brechenden Steinkohlen, sowohl in rein wissenschaftlicher als auch in technischer Hinsicht.

Da die Gitterseer Steinkohlen bisher keiner solchen Prüfung unterworfen worden waren, so schien es mir nicht unwichtig, diesem Mangel durch eine sorgfältige Bearbeitung derselben abzuhelfen, und dadurch die nähere Kenntniss sächsischer Steinkohlen zu vermehren.

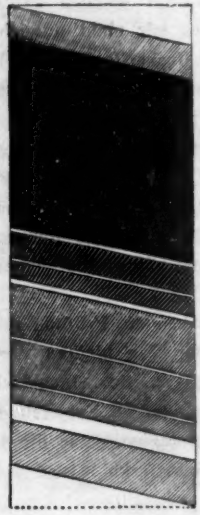
Wenn es mir nun überdiess bei dieser Untersuchung gelang, die Varietät der Schieferkohlen, welche man harten Schiefer nennt, genauer zu bestimmen und unter dem Namen anthracitische Schieferkohle aufzustellen, so darf ich hoffen, es werde die nachstehende Arbeit den Lesern dieses Journals nicht unwillkommen sein.

Ich verschaffte mir zu den vorhabenden Prüfungen im Kleinern Steinkohlen in 7 Varietäten der 7 Schichten des in Betrieb genommenen Hauptflötzes, und zu den technischen Untersuchungen im Grössern eine Fuhre von 28 Scheffeln sogenannten weichen Schiefers, welcher indessen, wie die Untersuchung lehrte, auch anthracitische Schieferkohle und selbst hie und da fein eingemengten Anthracit enthielt.

Die 7 Varietäten der Schwarzkohle waren nach den Schichten von A bis F, wie es die S. 16 folgende Zeichnung nachweist.

Zur Beurtheilung des Vorkommens der untersuchten Steinkohlen kann ich nachstehende bergmännisch-geognostische Notizen vorausschicken:

Das Fallen der Steinkohlenflötze bei Gittersee ist von Norden gegen Süden, das Streichen natürlich von Westen in Osten; doch ist die Linie in der bis jetzt erforschten Gegend so gekrümmt, dass die Curve von West durch Nord nach Ost sich rundet. Es sind drei Flötze bekannt. Die 7 Muster von Steinkohlen, welche ich zur Untersuchung erhielt, gehören dem ersten Flötze an, und es sind die bezeichneten Kohlenschichten A bis F nur durch schwache Lettenlagen von einander gesondert. Die Mächtigkeit variirt von 9 bis 17 Ellen, und es ist das Verhältniss der verschiedenen Kohlenschichten ungefähr so, wie es die folgende Abbildung angiebt.



Die mir zugekommene oben erwähnte Fuhre weichen Schiefers bestand aus einem Gemenge der drei oberen Schichten. Die untern Schichten geben gewöhnlich mehr harten Schiefer von der Beschaffenheit des Musters von d. Schicht D. In dem Probestück von der Schicht F fand ich sichtbar eingemengten Anthracit. Der Abfall bei der Gewinnung der Kohlen aller Flötze heisst Kalkkohle.

Das Flötz liegt bei dem jetzigen Hauptförderungsschachte etwa 93 Lachter unter Tage. Das zweite Flötz, $2^1/_2$ Lachter tiefer liegend, ist an diesem Puncte nur etwa 1 Elle mächtig, und dessen Kohlen sind von zu geringer Qualität, weshalb dieses Flötz nicht als bauwürdig erachtet wird. In einer weitern Entfernung bei Coschitz ist es auch durchfahren und ebenfalls unbrauchbar befunden. Dagegen zeigte sich ein drittes Flötz bei Coschitz, etwa 6 Lachter unter dem zweiten liegend, gut und erweckt die besten Hoffnungen.

Der nördliche Ausstrich der Steinkohlen liegt auf dem Sienit, von welchem sich auch in dem Kohlengebirge scharfkantige Stücke vorfinden. Die auch in demselben vorkommenden abgerundeten Geschiebe sind grösstentheils Porphyr. Zwischen dem ersten und zweiten Flötze fanden sich kürzlich sehr grosse Geschiebe von Hornporphyr und in der Bergart Schwefelkies-, Kalkspath- und Bleiglanzadern, wie letztere auch zuweilen in der Steinkohle vorkommen.

Da, wo jetzt gebauet wird, liegt über der Steinkohle nur Schieferthon in mannigfachen Varietäten von rother, blauer und grünlicher Farbe, mehr oder weniger Sand, überall aber

Kalkspath*) enthaltend, welcher in den Kämmen schön krystallisirt auftritt. So findet er sich auch in den Rücken, welche die Kohle häufig durchsetzen, mit Schwefelkies. Man ersieht aus Allem, dass das Gebirge von Gittersee nicht merklich von dem Steinkohlengebirge der ganzen Umgegend abweicht, obgleich der Angriffspunct schon sehr entfernt von den andern Steinkohlenwerken des Plauenschen Grundes liegt. Südlich, also in der ungefähr 17 Grad einschliessenden Fallinie, tritt das Rothliegende über den Schieferthon und bildet das bis auf 45 Lachter ansteigende Terrain, in welchem der erste Versuchsbau im Jahre 1828 unternommen wurde. Dort kennt man das Conglomerat, den Thonstein und den Schieferthon bis auf 200 Lachter Teufe.

Nach vorstehenden Bemerkungen gehe ich nun zur Mittheilung der Untersuchung der Gitterseer Steinkohlen selbst über.

1. *Bezeichnung und Bestimmung der Steinkohlen der 7 bezeichneten Schichten.* **)

A) Steinkohlen von der obern Schicht (Decke).

Dicke und undeutlich schiefrige Grobkohle mit eingemengter Pechkohle, ziemlich weich und leicht zerreibbar. Spec. Gew. = 1,48.

B) Von der zweiten Schicht (Brandschicht).

Schieferkohle mit bedeutenden Streifen von Pechkohle. Spec. Gew. = 1,24.

C) Von der dritten Schicht (Ziegelschicht).

Schieferkohle mit eingemengter Faserkohle. Spec. Gew. = 1,20.

D) Von der vierten Schicht (Grauschicht).

Harte, schwerer als A zerreibliche Schieferkohle, von glänzendem, fast pechkohlenähnlichem Ansehen, deren schwarze Farbe zwischen der der Pechkohle und des Anthracits das Mittel

---

*) Dass die Steinkohlenmassen dieses Flötzes reich an eingemengtem kohlensaurem Kalk sind, wird man weiter unten nachgewiesen finden.

**) Bei dieser Bestimmung war mir mein verehrter Hr. College, Prof. Naumann d. Aeltere, mit behülflich.

hält. Der Bruch dieser Kohle zeigte sich mehr uneben und nur hie und da kleinmuschlig. Spec. Gew. = 1,37.

E) Von der fünften Schicht (schwarze Schicht).

Gemeine Schieferkohle mit einzelnen Faserkohlenadern. Spec. Gew. = 1,25.

F) Von der sechsten Schicht (kleine Schicht).

Harte Schieferkohle mit Pechkohle (Anthracit?) ähnlichen Lagen. Spec. Gew. = 1,42.

G) Von der siebenten Schicht (fremde Schicht).

Schieferkohle mit vorwaltenden Pechkohle ähnlichen, wahrscheinlich anthracitartigen Lagen und etwas Faserkohle. Spec. Gew. = 1,350.

2. Untersuchung der Gewichte eines gegebenen Maasses der Steinkohlen-Varietäten.

Von jeder Sorte der Steinkohlen wurde eine Quantität von 2 Pfd. *) gröblich zerstossen und durch Sieben in linsengrosse Graupen und in Pulver zerlegt. Sowohl die Graupen als auch die Pulver wurden nach 6 Par. Cub. Zoll Maass vermessen und verwogen. Jede Messung und Wägung wurde, um die etwaigen Differenzen auszugleichen, 3mal unternommen. Die Abweichung in den Gewichten des gewonnenen Maasses war unbedeutend. In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate nach dem arithmetischen Mittel aufgestellt:

*) Leipz. Gewicht.

6 P. C. Z. von	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
a. Gewicht nach Granen	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran
b. Graupen	1810	1625	1705	1695	1630	1755	1610
= 1 Cub. Zoll	301,66	270,83	284,16	282,50	271,66	292,50	268,33
c. Pulver	1633	1580	1560	1500	1269	1480	1350
= 1 Cub. Zoll	272,16	262,22	260,0	250,0	216,00	246,66	225,6
Gewicht eines Dresdner Scheffels der Graupen berechnet =	1,870 Centner à 110 Pfd.	1,679	1,761	1,751	1,684	1,813	1,663
Mittleres Gewicht aller Graupen-Sorten	Der Pariser Cub. Zoll wiegt 281,52 Gran. Der Dresdner Scheffel à 5238 C. Z. 1,745 Centner.						

Für die Berechnung der ökonomischen Verhältnisse liess ich einige Scheffel der gemengten Steinkohlensorten, wie sie von dem Kohlenwerke zu Gittersee abgefahren worden, verwiegen, und es wurde das Gewicht des Dresdner Scheffels = 191 Pfund 24 Loth = 1 Ctr. 81 Pfd. 24 Lth. = 1,743 Centner gefunden.

3. *Qualitative Untersuchung der Steinkohlen auf ihre in Wasser löslichen Bestandtheile.*

Ich liess 200 Gran jeder Sorte des Steinkohlenpulvers mit 2000 Gran destillirten Wassers eine halbe Stunde lang sieden und die Decocte heiss filtriren. Letztere wurden sodann mit verschiedenen Reagentien geprüft und dabei die in nachstehender Tabelle aufgestellten Reactionen erhalten:

Reagentien und Grad ihrer Reaction.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Salpetersaurer Baryt	starke Trübung	desgl.	desgl.	schwache Trübung	mittle Trübung	desgl.	desgl.
Kleesaures Ammoniak	starke Trübung	desgl.	desgl.	schwache Trübung	mittle Trübung	desgl.	desgl.
Aetzammoniak	Spur einer weissen Trübung	desgl.	desgl.	0	0	0	0
Kaliumeisencyanür	0	0	0	0	0	0	0
Salpetersaures Silberoxyd	Spur von Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Curcuma und Lakmus							

Es ergiebt sich aus den vorstehenden Prüfungen, dass alle Steinkohlensorten schwefelsauren Kalk eingemengt enthalten, und zwar zeigte sich der stärkste Gehalt desselben in den Kohlen A, B, C, ein mittlerer in E, F, G und ein geringerer in D. Da das Ammoniak nur Spuren eines weissen Niederschlags gab, so kann ein Gehalt der Steinkohlen an Thon- und Kalksalzen nur unbedeutend sein. Die Spur von Chlorverbindungen (wahrscheinlich Chlorcalcium) in den untersuchten Steinkohlen zeigte sich nicht grösser als in den wässrigen Decocten aller Fossilien der Flötzformation. Eisensalze, wie Eisenvitriol, fanden sich in keiner der Steinkohlensorten.

4. Untersuchung der Steinkohlensorten auf die Menge und Art der Coaks, welche sie geben können.

Es wurden von jeder Sorte derselben 6 Par. Cub. Zoll des oben unter 1 angegebenen und gewogenen gröblichen Pulvers in hessischen bedeckten Tiegeln der bekannten Verkohlungsart bei Rothglühhitze übergeben. Nach Beendigung der Coaksbereitung fanden sich in sämmtlichen Tiegeln die zu einem Stück zusammengesinterten Coaks, welche zuerst gewogen, sodann zerschlagen, nach ihrem äussern Ansehen beurtheilt und darauf zu Linsengrösse zerstossen und vermessen wurden. Die Resultate dieser Versuche zeigt nachstehende Tabelle.

Steinkohlen-Sorten.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Maass der eingesetzten Steinkohlen	6 Par. Cub. Zoll.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Gewicht derselben	1810 Gran	1625 Gr.	1705 Gr.	1695 Gr.	1630 Gr.	1755 Gr.	1610 Gr.
Gewicht der erhaltenen Coaks	1237 Gran	1103 Gr.	1130 Gr.	1277 Gr.	1123 Gr.	1250 Gr.	1080 Gr.
Procentales Gewichtsausbringen	68,3	67,8	66,2	75,3	68,8	71,2	67,2 Mittel 69,2
Maass der erhaltenen Coaks	6,2 Par. Cub. Zoll	5,6	5,5	6,1	6,0	5,8	5,4 Mittel 5,8
Aeusseres Verhalten der Coaks	gesintert, grau, halbmetallisch glänzend, sehr wenig porös	der vorigen gleich, nur etwas matter und poröser	völlig gesintert, etwas porös, erdig, halbmetallisch glänzend	gesintert, aber matt, und die einzelnen Coakstheile zeigend	gleich A, jedoch nicht so gleichförmig gesintert	gesintert, mit eingemengten *glasglänzenden Stückchen*	völlig gesintert, metallisch. erdiger Glanz, ziemlich porös.

Vermöge vorstehender Resultate gehören sämmtliche Steinkohlen zu den backenden, geben aber, da sie nicht bei dem Vercoaken aufschwellen, nur mittelmässige Coaks. Die in der Varietät F in den Coaks eingemengten, nicht vercoakten glänzenden Stückchen erkannte ich durch nähere Prüfung für *Anthracit*. Die Steinkohlen der *kleinen Schicht* müssen daher eingemengten Anthracit enthalten. Die Coaks von D waren am wenigsten gesintert und schienen daher eine eingemengte Anthracit-Masse zu enthalten.

5. Bestimmung des Aschengehaltes der Steinkohlen.

Diese wurde durch sorgfältige Einäscherungsversuche in flachen Thonscherben unter der stark rothglühenden Muffel unternommen, und man verwendete dazu sowohl die bei den Versuchen 4 erhaltenen Coaks, als auch eine Quantität der bei Versuch 1 erhaltenen Gröben der rohen Steinkohlen im ofentrocknen Zustande. Nur durch langes Glühen und öfteres Aufrühren gelang die völlige Zerstörung der Kohlentheilchen der Aschen.

Frisch angelieferte feuchte Steinkohlen würden 3 bis 4 p. C. weniger Asche gegeben haben.

In nachstehender Tabelle ersieht man die Resultate der Einäscherung.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	
Gewicht der eingesetzten Coaks	1237 Gran	1103 Gr.	1130 Gr.	1277 Gr.	1123 Gr.	1250 Gr.	1090 Gr.	
Menge der erhaltenen Aschen	380 Gran	370	450	350	330	430	380	
Berechneter procentaler Aschengehalt der rohen Steinkohle	30,80	22,7	26,3	22,5	20,3	24,1	23,4	Mittel 22,81
Berechneter p. C. Gehalt d. Coaks	30,9	33,5	39,8	27,4	29,4	34,4	36,1	33,00
Gefundener procentaler Gehalt der verbrannten rohen Steinkohlen	21,0	22,6	26,1	22,5	20,17	24,0	23,5	
Aeusseres Ansehen der Aschenarten	röthlich grauweisses Pulver	desgl.	desgl.	desgl., aber lichter und bunt	grauweiss, schwach röthlich	bunt, blassröthlich grau	wie vorige.	

Diesem nach enthalten die Coaks der Steinkohlen A in 100 Gewichtstheilen 69,1; B 66,5; C 60,2; D 72,0; E 70,6; F F 65,6 und G 63,9 Kohlenstoff und im Durchschnitt 66,92 Kohlenstoff und 33,08 erdige Theile. Es würden sich daher die Steinkohlen D und E am besten zur Coaksbereitung eignen. Die rohen Steinkohlen enthalten vermöge vorstehender Verkohlungsversuche im Durchschnitt 17,19 flüchtige und brennbare Theile, nebst 22,81 Asche. Ein Glättreductionsversuch mit dem Gemenge sämmtlicher rohen Steinkohlen nach Berthier gab 67,1 Kohlenstoff und ein zweiter mit den gemengten Coaks 66,5 desselben an, woraus sich ergiebt, dass von dem Kohlenwasserstoff roher Brennmaterialien wenig zur Desoxydation des Bleioxyds gelangt, sondern sich unzersetzt verflüchtigt.

6. *Qualitative Untersuchung der Steinkohlenaschen.*

a) Prüfung derselben durch Einkochen mit Wasser.

Um die durch Löslichkeit in Wasser sich ergebenden Salze der zu untersuchenden Aschen zu erforschen, wurden 100 Gran jeder Sorte fein gerieben und mit 3000 Gran Wasser einige Stunden lang in der Siedhitze erhalten. Nach der Filtration der Decocte prüfte ich die Filtrate mit verschiedenen Reagentien und fand ihr Verhalten, wie es nachstehende Tabelle des Nähern nachweist.

Reagentien.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Curcuma	bräunt sich etwas	etwas stärker	wie B.	wie A.	gleich A.	kaum merklich	wie F.
Lakmus	0	0	0	0	0	0	0
Kohlensäure	etwas Trübung	starke Trübung	gleich B.	gleich A.	gleich A.	Spur	Spur
Chlorbaryum	starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittelmäs-sige	gleich F.
Kleesaures Ammoniak	starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittelmäs-sige	gleich F.
Kaliumeisencyanür	keine Far-benverände-rung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Aetzammoniak	schwache Spur	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Salpetersaures Silberoxyd	Spur von Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.

Folgerungen. Die geringe Bräunung des Curcumapigments liess einen Kali- oder Natrongehalt vermuthen, rührte aber, wie es der durch Kohlensäure in dem Decoct erzeugte Niederschlag und anderweitige Versuche lehrten, von etwas durch das Glühen der Aschen *frei* von *Kohlensäure* gewordener *Kalkerde* her, wie es denn auch durch die weitere Untersuchung klar wurde, dass die Aschen von A bis E viel, F und G aber nur wenig kohlensauren Kalk enthielten. Chlorbaryum und kleesaures Ammoniak zeigten in den Decocten von A bis mit E viel schwefelsauren Kalk, in denen von F und G eine geringere Menge.

Von löslichen Eisenoxydul- oder Oxydsalzen fand sich in keiner der Aschen eine Spur. Aetzammoniak zeigte eine unbedeutende Spur von schwefelsaurem Thon, und die Silbersolution wurde von den Decocten der Aschen eben so wie von den Decocten der rohen Steinkohlen durch eine Spur von Chlorcalcium getrübt.

b) Prüfung der mit Wasser gekochten Rückstände.

Nachdem dieselben auf dem Filter getrocknet und von Neuem aufgerieben waren, wurden sie in Glaskölbchen mit starker Hydrochlorsäure in hinreichender Menge übergossen und dabei der Grad ihres Aufbrausens mit dieser Säure beobachtet. Darauf wurde der Inhalt der Digerirkölbchen zum gelinden Sieden gebracht und einige Stunden in demselben erhalten. Nach der darauf vorgenommenen Verdünnung mit Wasser und Filtration wurde die Farbe der Filtrate und der unaufgelösten Rückstände beurtheilt, so wie die ersten mit verschiedenen Reagentien versetzt. Die bei dieser Prüfung wahrgenommenen Erscheinungen zeigt nachstehende Tabelle:

Erscheinungen.	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Grad des Aufbrausens	stark	sehr stark	wie B.	wie A.	desgl.	gar nicht	Spur.
Menge und Farbe der Rückstände	viel, braunroth	viel, hellgelb	wie B.	viel, graugelb	viel, grauweiss	viel, ocherfarbig	wie F.
Farbe des Filtrats	dunkel-braun	hellgelb	goldgelb	wie C.	desgl.	schwach gelblich	goldgelb.
Verhalten des Filtrats mit Aetzammoniak	starker gelblicher Niederschlag	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
mit Chlorbaryum	ziemlich starke Trübung	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	mittle Trübung	desgl.
mit kleesaurem Ammoniak	starke Trübung	sehr starke	wie B.	starke Trübung	desgl.	geringe	wie F.
Kaliumeisencyanür	starke, grünlich-blau	Trübung desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	dunkelblauer Niederschlag	desgl.

Der durch Aetzammoniak erhaltene Niederschlag wurde mit Aetzkalilauge aufgekocht, und es gab die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Salmiaklösung *weisse Niederschläge* von *Thonerde*. Spuren von *Talkerde* fanden sich durch *phosphorsaures Natron* in dem Filtrat von der Fällung durch Aetzammoniak. Ausserdem wurde durch besondere Versuche *phorphorsaurer Kalk* in den Aschen aufgesucht. Ich liess die fein zerriebenen Aschen so lange mit Wasser auskochen, bis sie keine Spur von Gips mehr zeigten. Aus den davon verbleibenden Rückständen wurde der kohlensaure Kalk durch Essigsäure mittelst Digestion entfernt. Die auf diese Weise des schwefel- und kohlensauren Kalks beraubten Aschen gaben nun mit starker Salpetersäure digerirt Solutionen, in welchen sich aufgelöste *phosphorsaure Kalkerde* durch salpetersaures Blei und kleesaures Ammoniak leicht nachweisen liess.

Resultate aller vorstehenden qualitativen Prüfungen.

a) Die Aschen der Gitterseer Steinkohlen enthalten sämmtlich *schwefelsauren Kalk*, am meisten die der 5 oberen Flötze. Es ist derselbe schon zum Theil in den rohen Steinkohlen enthalten, mag aber auch zum Theil bei Einäscherung derselben durch Oxydation des eingemengten Schwefeleisens gebildet werden.

b) *Kohlensaurer Kalk.* Der stärkste Gehalt desselben findet sich in der Asche der Flötze B und C, ein noch immer reichlicher in den Aschen von A, D und E und ein geringerer in G. Die Asche von F hält nur eine Spur desselben.

c) Alle Aschen enthalten deutlich erkennbaren *phosphorsauren Kalk;* am wenigsten F und G.

d) *Thon- und Kieselerde* finden sich in allen Aschensorten als Thonsilicate, deren Thongehalt zum Theil durch Salzsäure auszuziehen steht, zum Theil in dieser Säure unauflöslich mit Kieselerde gebunden zurückbleibt. Den reichsten Gehalt an Thonsilicaten mit vorwaltender Thonerde enthielten die Aschen F und G. Mittle Gehalte finden sich in den Aschen A bis mit E.

e) Von *Talkerde* enthalten alle Aschen nur Spuren.

f) Ein bedeutender Gehalt von *Eisenoxydaten* ist in allen Aschen zu finden, der stärkste in A und der geringste in D und E.

g) Von *Chlor* findet sich nur eine Spur, sowohl in den rohen Steinkohlen als auch in deren Aschen als Chlorcalcium, wie in anderen Fossilien der Flötzformation.

Von Kali oder Natron hat sich in allen Sorten der Aschen keine Spur gefunden. Am merkwürdigsten ist es auch in geognostischer Hinsicht, dass die Steinkohlen der untern Flötze F und G eine so geringe Menge von Kalkverbindungen, dagegen vorwaltend mehr Thonerde enthalten. Dass der kohlensaure Kalk in den Steinkohlenvarietäten A bis mit E schon gebildet enthalten ist und nicht etwa durch den Verbrennungsprocess aus der Verbindung der Kalkerde mit einer organischen Säure (z. B. aus humussaurem Kalk) entsteht, fand ich durch Behandlung der gepulverten Steinkohlen mit Salzsäure im Gasentbindungsapparat. Es entband sich bei dieser Behandlung schon in der Kälte eine bedeutende Menge Gas, und bei bis zum Sieden erhöhter Wärme wurde noch ein Antheil Gas mehr ausgetrieben.

Das entwickelte Gas verhielt sich bei der Prüfung als *kohlensaures*. Es wurde bis auf einen kleinen Rest von Atmosphärgas durch Barytwasser unter starker Trübung absorbirt. Von Schwefelhydrogen, welches bei der Erhitzung der Steinkohlenpulver mit Salzsäure, wenn sie Schwefeleisen eingemengt enthalten hätten, sich hätte bilden müssen, fand sich bei der Prüfung des Gases mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei keine Spur. Die von dem Steinkohlenpulver abfiltrirte salzsaure Auflösung gab nach ihrer Abstumpfung mit Aetzammoniak einen so starken Niederschlag mit kleesaurem Ammoniak, dass der dadurch angezeigte *reichliche Kalkgehalt* nicht etwa dem durch salzsaures Wasser aus den Steinkohlen ausgezogenen Gipse zuzuschreiben war. Es enthalten demnach die Gitterseer Steinkohlen der Flötze A bis mit E eine bedeutende Quantität fein eingemengten *kohlensauren Kalk*, von welchem ein geringer Antheil bei ihrer Verbrennung und Durchglühung der Aschen in Aetzkalk verwandelt wird.

7) Untersuchung der Steinkohlen durch Verkohlung in der Retorte in Verbindung mit Destillation und Gassammlung.

Da es mir an der nöthigen Zeit, um alle 7 Varietäten der Gitterseer Steinkohlen auf ihre Destillate und Gase durch

Retortenverkohlung zu prüfen, mangelte, so wurden nur 1) gleiche Gemenge aller Steinkohlen und überdiess 2) die harten Schieferkohlen D dieser Prüfung unterworfen. Zu der besonderen Untersuchung letztgenannter Kohle veranlasste mich die Erscheinung, dass diese durchaus stark glänzende und deshalb pechkohlenähnliche, aber härtere Steinkohle die meisten Coaks (s. Tabelle S. 23.) von der geringsten Sinterung gegeben hatte. Es konnte mithin keine wahre Pechkohle sein, welche bei der Verkohlung stark sintert und aufschwillt, mithin mehr Maass, aber wenig Gewicht an Coaks als Schieferkohle giebt. Da ferner auch der Erdengehalt dieser Steinkohle nicht grösser als der der übrigen Steinkohlen war, so konnte man einen grösseren Kohlenstoffgehalt dieser Steinkohle vermuthen, und diese Vermuthung wurde, wie man weiter unten sehen wird, durch das Experiment bestätigt.

Versuch 1. Es wurden 1000 Gran des gleichen Gemenges aller Steinkohlenvarietäten in lufttrocknem Zustande in einer kleinen Porcellanretorte zur destillirenden Verkohlung in einen kleinen Windofen eingelegt und die Retorte mit einer gläsernen mit Eis umgebenen, tubulirten Vorlage in Verbindung gebracht. Durch ein in den Tubus der Retorte gekittetes Entbindungsrohr wurde das Gas abgeleitet und aufgefangen. Die Temperatur des mit ein wenig Schwefelsäure versetzten Sperrwassers wurde auf 10° R. gehalten und der Barometerstand zeigte 26,′ 10,″ 2. Die verkohlende Destillation betrieb ich bei mässiger Rothglühhitze, welche nur gegen Ende des Processes etwas verstärkt wurde.

Es gaben nun 1000 Gran des Steinkohlengemenges:

Coaks	705 Grn.
Ammoniakalisches, öliges Wasser	128 Grn.
Theer	31 Grn.
Gase, 620 P. C. Zoll, für deren Gewicht zu berechnen bleibt	136 Grn.
	1000 Grn.

Es traf mithin das Gewicht der Coaks mit dem in der Tabelle S. 23. aufgestellten mittleren Gewicht = 69,2 p. C. nahe zusammen, und die geringe Differenz ist wohl mehr der abweichenden Mengung der Steinkohlentheile als Fehlern bei der Untersuchung zuzuschreiben. Nachdem den Gasen durch

Schütteln mit Kalkmilch ihr Gehalt an kohlensaurem und hydrothionsaurem Gase entnommen war, verbrannten dieselben mit stark leuchtender Flamme und es stand zu hoffen, dass die Gitterseer Steinkohlen zur Gasbeleuchtung sich brauchbar erweisen dürften *). Von Theer hat man vermöge dieses Versuches 3 Pfd. 14 Lth. aus dem Centner Steinkohlen zu rechnen.

Das bei der Destillation der Steinkohlen ausgebrachte Wasser betreffend, ist zu bemerken, dass die gröblichen Pulver der lufttrocknen Steinkohlensorten bei 80° R. völlig abgetrocknet, an noch adhärirendem Wasser verloren: A. 4,0 p.C., B. 5,0, C. 5,0; D. 4,0; E. 4,5, F. 4,0 und G. 4,0, also alle Sorten gemengt 4,5 p.C. d. i. auf 1000 = 45.

Es gaben also, wie sich aus der Vergleichung aller Versuche ergiebt, 1000 Grn. der gemengten Gitterseer Steinkohlen bei vorstehendem Verkohlungsprocesse:

Kohlenstoff	476,9	= 705,0 Coaks.
Gips und Erden	228,1	
Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff		136,0 in den Gasen.
Adhärirendes Wasser		45,0
Gebundener Coak, erzeugtes Wasser nebst kohlen- und essigsaurem Ammoniak		83,0
Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff im Theere		31,0
		1000,0.

Versuch 2. 1000 Gran der harten Schieferkohle D. gaben, auf dieselbe Weise behandelt:

Kohlenstoff	540,0	= 765 Coaks.
Erden	225,0	
Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff		91,8 in den Gasen.
	Latus	856,8.

*) Man wird weiter unten finden, dass sich diese Erwartung bei einem Grossversuche in der Gasbeleuchtungsanstalt auf der Halsbrücke bestätigte.

Transport	856,8.
Adhärirendes Wasser	40,0
Gebundenes Ammoniak	74,5
Theer	28,7
	1000,0.

Es erwies sich also diese stark glänzende Steinkohle, wie schon oben bemerkt, keineswegs als Pechkohle. Sie enthält 63,1 in 1000 = 63,1 p. C. mehr Kohle als das Gemenge aller Sorten und im Verhältniss weniger Hydrogenverbindungen und wird daher bei der Feuerung etwas mehr Glühhitze und etwas weniger Flamme geben.

8. *Wiederholungen der Einäscherungsversuche auf der Halsbrückner Schmelzhütte.*

Da jede der Steinkohlensorten der 7 Schichten aus einem Gemenge verschiedener Steinkohlenspecien (s. S. 1.) bestand, und die zur Untersuchung verwendeten grössern Stücke wohl an verschiedenen Stellen quantitativ verschieden gemengt sein konnten, so liess ich der Sicherheit wegen die Einäscherungsversuche mit rohen Steinkohlen einer jeden Sorte sowohl für sich, als auch ein Gemenge aller Sorten Coaks nach der auf unsern Hütten gewöhnlichen Art probiren, wobei ich zugleich die Absicht hatte, die auf den Hütten gebräuchliche Art, den Aschengehalt der Steinkohlen und Coaks zu bestimmen, mit meiner Einäscherungsmethode zu controliren. Herr Hüttenmeister Schneider hatte die Gefälligkeit, die Ausführung dieser Proben zu besorgen. Ich übergab zu diesem Behufe einen Antheil der ofentrocknen Gröben von einem halben Pfunde jeder Steinkohlenvarietät, so wie die gemengten Coaksgröben der neuen Untersuchung. Das Probirverfahren auf den Hütten ist nun folgendes: Man setzt einen 100pfündigen Probircentner des Brennmaterials gepulvert in einem Thonscherben (Röstscherben) unter die Muffel und lässt das Pulver bis zu völliger Einäscherung ruhig in diesem Feuer stehen. Erstere erfolgt nun während eines zweistündigen Glühens der Muffel bei der geringen Menge des Pulvers zur Vermeidung jeden Verlustes *ohne Aufrühren* vollkommen.

Es gaben nun bei diesen Versuchen:

100 Pfd.	der Steinkohlen	A. 21	Pfd. Asche.
„	„	B. 22	„
„	„	C. 27	„
„	„	D. 22	„
„	„	E. 21	„
„	„	F. 25	„
„	„	G. 22	„

Mittler Gehalt = 22,85 p. C. Asche.

Es ergiebt sich nun aus der Vergleichung des Resultates dieser Proben mit dem durch meine Versuche (s. oben 5.) erhaltenen, völlige Uebereinstimmung bis auf kleine Bruchtheile; nämlich ich fand in 100 im Mittel 22,81 p. C. und die Hüttenprobe gab 22,85 p. C. Asche der getrockneten Steinkohlen. Die noch feuchten Kohlen gaben natürlich weniger, nämlich 17—18 p. C. Asche. Ziemlich nahe, doch nicht ganz so scharf, traf die Probe über den Aschengehalt der Coaks zu. Ich erhielt (s. Tabelle S. 25.) im Mittel 33,09 p. C. Asche; durch die Probe auf der Hütte wurden aber 35 p. C., mithin 1,91 p. C. mehr erhalten. Demnach wäre das Mittel des Aschengehaltes der Coaks von Gitterseer Steinkohlen aller Flötze gemengt auf 34,045 p. C. zu rechnen.

Es wären also, wie schon oben bemerkt wurde, die Kohlen der Flötze D und E, erstere auch wegen ihres grösseren Kohlenstoffgehaltes, zur Coaksbereitung zu verwenden.

9. *Versuch über die Anwendbarkeit der Gitterseer Steinkohlen zur Gasbeleuchtung.*

Es wurden in der Halsbrückner Gasbeleuchtungsanstalt 1 Scheffel = 191 Pfd. L. der angelieferten gemengten Steinkohlen der Gasretorte übergeben und wie gewöhnlich das Gas entbunden und gewaschen. Man erhielt dabei 750 C. F. recht hell brennendes Leuchtgas, 1,15 Scheffel Coaks von 133 Pfd. Gewicht und 3½ Dresdner Kanne = 7,3 Pfd. Theer.

Mithin giebt 1 Pfd. der Steinkohlen 3,82 C. F. gewaschenes Leuchtgas und sie zeigen sich zur Gasbeleuchtung vollkommen anwendbar, auch stimmt das Coaksausbringen nach dem Gewicht recht genau mit meinem S. 23. aufgestellten Resultate überein. Ich erhielt aus 100 gemengten Steinkohlen 69,2 p. C. Coaks. Die Gasretorte gab 70 p. C. Die Volumen-

zunahme war bedeutend grösser als bei meinem Versuch im Kleinen, welches wohl daher rühren mag, dass ich die Coaks zu Erbsengrösse zerstückt vermaass, wo sie hingegen aus der Retorte in grössere Stücken zerschlagen vermessen wurden. Uebrigens bemerkt der Herr Amalgamirmeister in seiner Anzeige über diesen Versuch, dass das erzeugte Gas etwas heller, als das aus Döhlner Steinkohlen bereitete, geleuchtet habe. Ist dem wirklich so — was zuerst durch genaue photometrische Versuche zu erörtern stände — so wäre diese Erscheinung wohl dem grösseren Kohlengehalte, wie derselbe (s. w. o.) gefunden wurde, zuzuschreiben und man könnte annehmen, dass die Steinkohle D mehr Doppeltkohlenhydrogengas geliefert habe.

Aus der Vergleichung der im Grossen erhaltenen, mit Kalkmilch gut gewaschenen Menge von Leuchtgas mit der gesammten Gasmenge, welche ich bei meinem kleinen Versuche (s. w. o.) erhielt, ergiebt sich Folgendes:

a) 1000 Gran der gemischten Kohlen gaben im Grossen 860 C. Z. Leipz. gutes Leuchtgas.

b) 1000 Gran derselben Kohlen lieferten mir 620 Pariser C. Z. = 933 Leipz. C. Z. gemischtes Gas.

c) Es sind mithin durch das Waschen 73 C. Zoll L. von kohlensaurem und Schwefelhydrogengase = 7,82 Maassprocent absorbirt worden. Wenn nun die meisten Steinkohlengase nur 3—4 Maassprocent durch das Waschen mit Kalkmilch verlieren, so lässt sich die grössere Menge von absorbirter Kohlensäure leicht durch den grössern Gehalt mehrerer Varietäten der Gitterseer Kohlen an kohlensaurem Kalk erklären.

10. Versuche über den Harzgehalt der Gitterseer Steinkohlen.

Dass mehrere der Schwarzkohlenarten schon gebildetes Harz*) enthalten, welches zum Theil die Ursache des Backens derselben bei der Coaksbereitung ist, habe ich in meiner Abhandlung:

*) Um noch einige Eigenschaften des Schwarzkohlenharzes näher kennen zu lernen, habe ich eine besondere Untersuchung der besten Pechkohle in Arbeit, deren Resultat ich nächstens bekannt machen werde.

Beiträge zur Kenntniss backender Steinkohlen, s. Erdmann's und Schweigger-Seidel's *Journal für praktische Chemie Bd. 7. S. 4*, nachgewiesen. Um diesen Harzgehalt in Gittersee Steinkohlen aufzusuchen, unterwarf ich zwei Sorten derselben, die des Flötzes A und D, einer Extraction mit Schwefeläther *).

Es wurden 100 Gran jeder Sorte zu dem feinsten Pulver gerieben und in Glaskolben mit 1000 Gran Schwefeläther übergossen und 3 Tage lang mit diesem Lösungsmittel in der Zimmertemperatur 12 — 16° R. + erhalten. Während dieser Zeit schüttelte ich die Kolben mit ihrem Inhalt einige Male, unter Erwärmung bis nahe zum Sieden des Aethers, um. Am 4ten Tage wurden die Proben filtrirt und so lange mit Aether ausgesüsst, bis letzterer wasserhell abtröpfelte.

Nach Verdunstung des Aethers in dem von mir angegebenen Helmapparate erhielt ich auf den tarirten Abdampfschälchen aus 100 Gran

der Steinkohlen A. 7,2 Gran und
aus eben so viel der Steinkohlen D. 1,5 Gran Harz.

Die Steinkohle A liess sich leicht zerreiben und hatte bei der Digestion den Aether ziemlich stark braun gefärbt. Die Steinkohle D hingegen verhielt sich hart und schwer zerreibbar und gab nur eine schwach gefärbte Aetherlösung. Durch vorstehende Untersuchung wurde nun nicht allein der Harzgehalt in Schwarzkohlen bestätigt, sondern es erwies sich auch — übereinstimmend mit den Untersuchungen 7, S. 22, 23, 24 und 26 — *dass die Steinkohlen D* (sogenannter harter Schiefer) *kohlenreicher, aber wasserstoffärmer* als die weichern, Pechkohle enthaltenden, sind.

Man kann daher wohl füglich den harten Schiefer als eine eigenthümliche Varietät mit dem Namen *anthracitische Schieferkohle* bezeichnen. Sie glänzt zwar stark, aber ihre Farbe ist nicht so dunkel wie die der Pechkohle, und der Glanz nähert

*) Früher wendete ich den Schwefelalkohol zur Extraction des Steinkohlenharzes an. Da ich aber seitdem gefunden habe, dass der viel wohlfeilere Schwefeläther dieselben Dienste leistet, so bediene ich mich jetzt vorzugsweise desselben.

sich etwas dem metallischen. Vom Anthracit unterscheidet sie sich durch die Producte der Destillation bei der Verkohlung. Eingemengter Anthracit ist in ihr nicht, wie in der Steinkohle des Flötzes F, wahrzunehmen, sondern ihr Gehalt an hydrogenfreiem Kohlenstoff ist innig mit wasserstoffhaltiger Kohle gemengt.

11. Untersuchung der Gitterseer Steinkohlen auf Humus oder dessen Säure.

Um in Erfahrung zu bringen, ob sich in einer der Steinkohlensorten Humus oder Humussäure finde, liess ich 100 Gr. von jeder Sorte mit Aetzkalilauge aufsieden und einige Stunden lang im Sieden erhalten. Die gekochten Massen wurden hierauf mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Filtrate waren *farblos* und gaben, mit Salzsäure gesättigt, einen geringen weissflockigen Niederschlag, welcher sich durch einige Tropfen im Uebermaass zugesetzter Säure wieder auflöste. Die blos neutral gemachten Filtrate gaben, mit einigen Metallsolutionen geprüft, keinen humussauren Niederschlag; wohl aber wurden sie sämmtlich durch Salmiaklösung mehr oder weniger weiss getrübt und der sich setzende Präcipitat wurde leicht als Thonerde erkannt, wonach sich die Abwesenheit der gesuchten Humusverbindungen völlig ergab.

12. Wasserverdampfungs-Versuche mit den gemengten Gitterseer Steinkohlen.

a) Versuche im chemischen Laboratorium.

Zu diesen und ähnlichen Versuchen über die Heizkraft der Brennmaterialien habe ich einen besondern tragbaren Windofen verfertigen lassen. Es ist ein mit einem Roste versehener cylindrischer Ofen von Schwarzblech. Damit derselbe wenig oder gar keine Wärme durchlasse, ist derselbe mit einem 6 Zoll weiteren Blechcylinder eingefasst und der Raum zwischen beiden Cylindern ist mit Kohlenlösche, fest eingestampft, als schlechtester Wärmeleiter, gefüllt. Zwischen beiden Cylindern wird oben ein genau passender Deckel, zum Verschluss der Kohlenlösche, eingelegt. Ueber dem inneren Feuerungscylinder ist das flache Abdampfungsgefäss von Gusseisen angebracht. Das zur Verdampfung bestimmte Wasser wird nur im gelinden Sieden, durch vorsichtiges nicht überhäuftes Nachlegen der Brennmaterialien, erhalten.

Auf diese Weise untersucht, konnten durch 3,5 C. F. = 142,5 Pfd. der Steinkohlen von Gittersee, im Grossen abgeliefert, 400 Pfd. Wasser verdampft werden. Um 100 Pfd. Wasser zu verdampfen, gingen mithin 35,56 Pfd. Steinkohlen auf.

Bei einem ähnlichen Versuche mit Schieferkohlen von Döhlen wurden auf 100 Pfd. Wasser 0,78 Scheffel oder dem Gewicht nach 33,4 Pfd. derselben verbraucht.

b) Siedeversuch in dem königlichen Quicksalzsiedewerke an der Halsbrücke.

Dieser Versuch wurde auf meine Anordnung durch Herrn Siedemeister Hamann mit Sorgfalt angestellt und mir über dessen Erfolg nachstehende Anzeige eingereicht:

„Mittelst 7½ Scheffel à 4,7 C. und 190 Pfd. an Gewicht wurden in 72 Stunden 176 Cubikfuss 19grädiger Amalgamirlauge bis auf 96 C. F. 36grädiger Gutlauge eingedampft und wie gewöhnlich 5½ Centner trocknes krystallisirtes Quicksalz erhalten. Die Gitterseer Steinkohlen zeigten sich etwas schwerer entzündlich, wahrscheinlich ihrer bemerklichen grössern Dichtigkeit wegen (der Scheffel Döhlner Schieferkohlen wiegt durchschnittlich 180 Pfd.), gaben eine kürzere Flamme (aber desto mehr Glühfeuer) als die gewöhnlich gebräuchlichen Kalk- und Schieferkohlen und würden, wenn man sie wie die Kalkkohlen zu 10½ Gr. auf dem Siedewerke erlangen könnte, ein gutes Siedematerial abgeben.“

Vorstehender Anzeige zufolge wurden durch 7½ Scheffel der fraglichen Steinkohlen = 35,25 C. F. = 1425 Pfd. an Wasser verdampft 80 C. F. = (à 48 Pfd.) 3840 Pfd.; oder 100 Pfd. Wasser bedurften zu ihrer Verdampfung 37,1 Pfund Steinkohlen, welches mit dem Resultat meines Versuches a. ziemlich übereinstimmt. Dass bei dem Sieden im Grossen 1,54 p. C. mehr Steinkohlen aufgingen, rührt offenbar von etwas mehr Wärmeverlust, als im Calorimeterofen stattfinden konnte, her.

Da man nun gewöhnlich auch im königlichen Siedewerke 7½ bis 8 Scheffel anderer Steinkohlensorten aus dem Plauenschen Grunde zu einem Sude verbraucht, so ergiebt sich daraus in Uebereinstimmung mit meinen Versuchen, dass die Heizkraft der Gitterseer Steinkohlen überhaupt der andrer Steinkohlensorten des Plauenschen Grundes gleichkommt, und wenn sie unter

Siedepfannen weniger flammen, so wird dieses durch die lange und gut glühende Kohle nach ihrem Abflammen ersetzt.

c) Verdampfungsversuch mit Coaks im Laboratorium.

Um das Verhältniss der Heizkraft der Coaks zu der der rohen Steinkohlen, mithin auch das Verhältniss der Wirkung der Flamme einer gegebenen Menge von Steinkohlen im Vergleich mit der Glühhitze, welche sie geben können, kennen zu lernen, wurden 35,56 Pfd. gemengter Steinkohlen der grösseren Lieferung in einer Gasretorte vercoakt. Man erhielt dadurch 24,5 Pfd. Coaks = 68,8 p. C. Coaks. Durch dieses Quantum wurden 73,4 Pfd. Wasser in dem oben beschriebenen Apparat verdampft. Es verhielt sich mithin die Heizkraft des Flammenstoffs dieser Steinkohlen wie 26,5 zu 73,5. Sie geben also ¼ reichlich Flammenhitze und knapp ¾ Glühhitze. Bei den gewöhnlichen Döhlner Schieferkohlen fand ich das Verhältniss der Heizkraft der Flammenstoffe zu denen der Coaks durchschnittlich wie 28 zu 72 und bei den Oberhohendorfer Pechkohlen wie 31 zu 69.

13. Prüfung der Gitterseer Steinkohlen in Hinsicht ihrer Anwendbarkeit zur Heizung des Probirofens.

Seit einiger Zeit hat bekanntlich Herr Gewerkenprobirer Plattner nach seiner Angabe einen Muffelofen auf der Halsbrückner Schmelzhütte, welcher mit Steinkohlenflamme sehr vortheilhaft im Vergleich mit dem Gebrauch der Holzkohlen und Coaks sich zeigt, erbauen lassen und fortdauernd durch diese Feuerung mit Schieferkohlen von Burgk die Silberproben betrieben. Ich ersuchte daher Herrn Plattner sich eines Versuchs mit Gitterseer Steinkohlen der grössern Lieferung (als weicher Schiefer bezeichnet) zu unterziehen, und es unternahm derselbe darauf mit Sorgfalt diesen Versuch in der 5ten Woche Reminiscere a. c., zeigte mir auch bald darauf den Ausfall desselben, wie folgt, schriftlich an:

„Der Scheffel der zu versuchenden Gitterseer Steinkohlen wog 1¾ Centner 6 Pfd. (= 193,5 Pfd.) *). Am 30sten Januar bediente ich mich von früh bis Nachmittags gegen 3 Uhr dieser Steinkohlen, um theils die Wirkung ihrer Flamme kennen zu lernen, theils aber auch die auf eine gewisse Zeit für den Probirofen erforderliche Quantität von diesen Kohlen

*) Das von Herrn G. P. Plattner gefundene Mehrgewicht von

auszumitteln. Der Ofen wurde Morgens gleich nach 4 Uhr wie gewöhnlich mit Torf angefeuert und, so wie die Muffel sich in einer dunkeln Rothglühhitze befand, die Feurung mit den fraglichen Steinkohlen verstärkt. In der Regel ist, wenn Burgker Steinkohlen von mittler Güte, die etwa 15 p. C. Asche geben, in 6—8 C. Zoll grossen Stücken angewendet werden, der Ofen gegen halb 7 Uhr zum Einsetzen der Silberproben völlig heiss. Bei den Gitterseer Steinkohlen war dieses nicht der Fall, obgleich verhältnissmässig mehr derselben aufgeschüttet wurde. Ich musste daher mit dem Einsetzen der Proben noch eine reichliche halbe Stunde warten. Das Ansieden der Silberproben, so wie das Abtreiben der Bleikönige ging nun zwar gut von Statten, indessen mussten, um die Muffel heiss genug zu erhalten, die auf dem Roste nur noch schwach glimmenden Kohlen öfters aufgelockert und dabei jedesmal frische Kohlen nachgelegt werden. Bei Anwendung von Burgker Kohlen ist bei vermindertem Luftzuge die Muffel, deren Bodenblatt 12 Zoll *) über dem Roste liegt, ganz mit Flamme umgeben, und letztere tritt auch noch nach jedesmaligem Aufschütten eine Zeit lang wenigstens 1½ Fuss aus der Esse des Probirofens heraus. Bei den Gitterseer Steinkohlen war diess aber mit einer eben so grossen Quantität, selbst bei vollem Luftzuge, nicht der Fall, und auch dann kaum, wenn sich ein grösseres Volumen von diesen Kohlen auf dem Feuerheerde befand und alle Stücke desselben in Flammen waren. Die Glühhitze dieser Kohlen war gross, aber die Flamme weniger intensiv, als es bei den Burgker Kohlen der Fall ist."

„Alle diese Erscheinungen waren nicht allein bei dem ersten Einsatz von Silberproben wahrzunehmen, sondern auch bei den übrigen, sonst gut von Statten gehenden Silberproben, welche den Tag über in diesem Ofen gefertigt wurden."

2½ Pfd. pro Scheffel im Vergleich mit den weiter oben angegebenen ist so unbedeutend, dass die Differenz wohl nur Zufälligkeiten, von der Grösse der verwogenen Stücke abhängig, zuzuschreiben ist.

*) Es stände nun gelegentlich zu versuchen, ob nicht der Rost bei dem Gebrauch der Gitterseer Steinkohlen 3—4 Zoll dem Muffelboden näher gelegt, der Muffel mehr von der guten Glühhitze dieser Kohlen mittheilen und dadurch die Gesammthitze der Muffel vermehren würde.

„Da sich Schwarzkupfer bei der Anwendung von Burgker Steinkohlen bei höchst gesteigerter Hitze unter der Muffel gut gaar machen lassen, so wurde auch mit Gaarkupferproben ein Versuch unternommen; allein die Proben wurden, da es nicht möglich war, durch die Gitterseer Steinkohlen die dazu nöthige Hitze ganz hervorzubringen, nicht vollkommen gaar. Zu allen Proben, welche an demselben Tage im Steinkohlenofen gefertigt wurden, wären vermöge längerer Erfahrungen etwa $^3/_4$ bis höchstens $^7/_8$ Burgker Kohlen erforderlich gewesen, während von den Gitterseer Steinkohlen der volle Scheffel aufging."

Herr Gewerkenprobirer Plattner schliesst seine Anzeige mit der Bemerkung, welcher ich vermöge aller meiner in diesem Aufsatze mehrmals gemachten Erfahrungen beistimme: dass die Gitterseer Steinkohlen, da sie selbst bei starkem Luftzuge weniger lange und mehr Russ gebende Flammen als die Burgker Steinkohlen erzeugen, wohl reicher an Kohlenstoff und etwas ärmer an Wasserstoff als letztere sein möchten.

14. Photometrische Prüfung der Gitterseer Steinkohlen im Vergleich mit denen von Döhlen.

Bekanntlich bediene ich mich seit längerer Zeit zur Schätzung höherer Grade der leuchtenden Hitze des von mir angegebenen Photometers *). Um nun die Stärke der Heizkraft der Flamme ofterwähnter Steinkohlen von der grössern Lieferung im Vergleich mit der Hitze, welche die Flamme der Steinkohlen von Döhlen giebt, durch Zahlen ausdrücken zu können, stellte ich nachstehende Versuche in dem Flammenprobirofen des Laboratoriums der Bergakademie an. Die zu dem Gegenversuch gebrauchten Steinkohlen waren mir von den Hütten unter dem Namen Schieferkohle von Döhlen abgelassen.

Der gebrauchte Probirofen im Laboratorium ist ebenfalls ein Muffelofen, dessen Muffel aber durch Seitenfeuerung erhitzt wird. Der Feuerheerd besteht aus einem überwölbten Rost, welcher 10 Zoll tiefer als das Muffelblatt liegt, und von diesem Heerde steigt die Flamme zur Seite, theilt sich unter und

*) Man sehe deshalb meine Abhandlung: Ueber die Messung der Hitzgrade bei hüttenmännischen Operationen, mit Berücksichtigung des Photoskops als Pyrometer, in Erdmann's und Schweigger-Seidel's Journal für praktische Chemie. 1835. 4. Bd. S. 158.

über der Muffel hin und zieht sodann mit der erhitzten Luft in einer mit einem Schieber versehenen Esse ab.

Da nun vermöge der Erfahrungen des Hrn. G. P. Plattners 1 Scheffel Gitterseer Steinkohlen so viel leistete, als $^3/_4$ — $^7/_8$ Burgker, so nahm ich diese Erfahrung bei einer zehnstündigen Feuerung des Probirofens im Laboratorium zum Anhalten. Es wurde 1 Scheffel grob zerschlagener Gitterseer Steinkohlen gewogen und 190 Pfd. schwer gefunden. Dieses Quantum liess ich in Portionen zu $4^3/_4$ Pfd. vertheilen. $^7/_8$ Scheffel Döhlner Schieferkohlen wogen 160 Pfd. und wurden ebenfalls in 40 Portionen, jede à 4 Pfd. abgetheilt. Die Muffel wurde bei jedem der zwei Versuche mit 16 Stück kleinen lufttrocknen Thonprobirtiegeln, die gebrannt werden sollten, beschickt. Bei beiden Versuchen, am 3. und 5. Februar, war der Gang der Feuerung und der Beobachtungen folgender:

Der Ofen wurde früh um 5 Uhr mit ofentrocknem fichtenen Holze angefeuert. Um 6 Uhr liess ich mit der Steinkohlenfeuerung anfangen und alle 15 Minuten schüren und eine der gewogenen Portionen Steinkohlen nachlegen, und so erfolgte die letzte Bedienung des Ofens mit Steinkohlen um 3 Uhr Nachmittags. Von 6 Uhr an unternahm ich alle Stunden die Messung des Lichtgrades der glühenden Muffel durch eine Oeffnung in ihrer Vorsetzthüre und zuweilen eine dergleichen des Hitzgrades der auf dem Roste glühenden Kohlen. Bei diesen Messungen ergaben sich nun folgende Resultate.

A. Bei der Heizung mit Gitterseer Steinkohlen.

Das Photometer zeigte:	um	6	Uhr	15°	
—	„	7	„	27°	Das Licht der
—	„	8	„	38°	Hitze auf dem
—	„	9	„	40°	Feuerheerde
—	„	10	„	41°	schwankte zwi-
—	„	11	„	40°	schen 55 und
—	„	12	„	41°	62°.
—	„	1	„	41°	
—	„	2	„	42°	
—	„	3	„	42°,	in Summa 367°.

B. Bei der Heizung mit Döhlner Steinkohlen.

Photometergrade	um	6	Uhr	15°	
—	„	7	„	30°	Das Licht der Feuer-
—	„	8	„	40°	heerdhitze schwankte
—	„	9	„	43°	zwischen 50 — 54°.
—	„	10	„	44°	
—	„	11	„	45°	
—	„	12	„	44°	
—	„	1	„	45°	
—	„	2	„	46°	
—	„	3	„	46°,	in Summa 398°.

Aus vorstehenden Beobachtungen ergiebt es sich, dass 100 Gewichtstheile Döhlner Steinkohlen eine Flamme, deren leuchtende Hitze 248,7 Photometergraden entspricht, geben, während 100 Pfd. Gitterseer Kohlen eine dergleichen Hitze zu 193,1° hervorbringen. Es verhält sich mithin die flammende Heizkraft der erstern zu der der letzteren wie 24,87 zu 19,31. Hingegen geben die Gitterseer Steinkohlen auf dem Roste 58,5 Glühhitze, wenn die Döhlner Kohlen nur 52° erzeugen.

15. Vergleichende Prüfung der Gitterseer und Döhlner Steinkohlen zu häuslicher Feuerung.

Die zu dieser Prüfung gebrauchte Einrichtung meines häuslichen Kochheerdes und der mit derselben in Verbindung stehenden Heizung eines an die Küche stossenden Wohnzimmers habe ich in den *Mittheilungen des Industrie-Vereins für das Königreich Sachsen, 3te Lieferung 1839* beschrieben und daselbst angegeben, dass in 30 Tagen des Monats October 1839 zum Kochen der Speisen auf dem Plattenheerde 7,7 Scheffel = 36,19 C. F. = 1332 Pfd. Döhlner Schieferkohlen aufgingen, und dass in dem Nebenzimmer durch eisenblecherne Canäle, mittelst der dem Kochheerde entströmenden heissen Luft erwärmt, 941° Réaum. Wärme verzeichnet wurden.

Dieselbe Heizung an 30 Tagen des Monats Januar 1840 erforderte 7,2 Scheffel = 33,84 C. F. = 1368 Pfund Gitterseer Steinkohlen zum Kochen der Speisen und gab in dem Nebenzimmer 901° R. Wärme. Es wurde dabei bemerkt, dass die Kohlen sehr gute Gluth hielten, aber etwas stärker als Döhlner

Steinkohlen russten. Wie man sieht, ging von Gitterseer Kohlen etwas weniger dem Maasse, aber etwas mehr dem Gewichte nach auf, um ganz dieselbe Feuerwirkung auf dem Kochheerde zu erhalten. Die Heizung des Nebenzimmers blieb aber etwa 4 p. Ct. zurück.

Man kann daher, wenn man die beiden Steinkohlensorten zu gleichen Preisen nach dem Maasse ankauft, deren Gebrauch zum häuslichen Feuern gleichstellen, und wenn man dabei etwas Zimmerwärme weniger hat, so erspart man bei dem Gebrauch der Gitterseer Steinkohlen von $7\frac{7}{10}$ Scheffel $\frac{1}{2}$ Scheffel, das ist etwa 5 p. Ct.

16) Genauere Bestimmung des Unterschiedes zwischen harter Schiefer- und Pechkohle *).

A. Pechkohle von Planitz.	*B. Harte Schieferkohle von Gittersee.*
1. Stark glänzend.	1. Stark glänzend und z. Th. wenig glänzend.
Farbe: sammtschwarz.	Farbe: pechschwarz.
Strich: schwarz.	Strich: schwarzbraun.
Gestalt: derb, nicht ganz vollkommen muschlig.	Gestalt: schiefrig im Grossen und in einzelnen Lagen nur unvollkommen muschlig, mehr uneben.
Härte: 3.	Härte: $3\frac{1}{2}$.
Spec. Gewicht: 1,288.	Spec. Gewicht: 1,378.
2. Brennt mit langer Flamme, glühet nicht so lange als B. und giebt weniger Russ.	2. Brennt mit kürzerer Flamme, giebt viele Glühhitze und russt stark.
3. Giebt mit Aether behandelt gegen 8 p. C. Harz.	3. Liefert nur 1,5 p. C. Harz.
4. Giebt von 1000 136 ganz gut leuchtendes Gas.	4. Aus eben dieser Menge 91,8 noch heller leuchtendes Gas.
5. giebt 70,5 p. C. stark gesinterte Coaks.	5. Liefert 76,5 p. C. wenig gesinterte Coaks.

*) Die äussere Bestimmung hat gefälligst Hr. Administrator Buchwald unternommen.

6. Liefert 3,40 p. C. Theer.	6. 28,5 p. C.
7. Aschengehalt (*s. d. Journal B. 1, S. 239 u. 240*) 2,5 bis 4,5.	7. 22,5 p. C.
8. Giebt kalkreichere Asche.	8. Giebt mehr Thonkieselasche.

Vermöge dieses verschiedenen äusseren und chemischen Verhaltens nenne ich daher den harten Schiefer *anthracitische Schieferkohle* und unterscheide sie dadurch sowohl von der weichen Schieferkohle als auch von der Pechkohle, so wie von dem oft vorkommenden Gemenge der beiden letztgenannten.

17. Resultate sämmtlicher Untersuchungen.

a) Die Gitterseer Steinkohlen sind, im Ganzen genommen, wasserstoffärmer aber kohlenstoffreicher als die der bisher untersuchten, im Thale liegenden Kohlenflötze, und namentlich gehen deren tiefere Schichten schon in Anthracit über.

b) Ihr Erdengehalt ist ziemlich bedeutend. Die obern Schichten sind sehr kalkreich, die untern enthalten wenig kohlensauren Kalk, aber statt dessen mehr Thonsilicat.

c) Gips, höchst fein eingemengt, führen sie sämmtlich, wie alle bisher von mir untersuchten Steinkohlenarten, weshalb die daraus bereiteten Coaks Schwefelcalcium enthalten.

d) Der harte Schiefer, welcher auch in andern Flötzen des Plauenschen Grundes getroffen wird, stellt sich als eine eigne anthracitische Varietät dar.

e) Die Gitterseer Steinkohlen gehören zu den backenden; die anthracitischen Schichten backen weniger und hängen nur bei der Vercoakung in Stücken zusammen.

f) Zu häuslichen und anderen Feuerungen in Masse angewendet, leisten sie ungefähr eben so viel als andere Steinkohlen des Plauenschen Grundes, bedürfen aber, um nicht zu stark zu rauchen und zu russen, eines starken Luftzuges.

g) Zur Erregung starker Flammenfeuer, z. B. zum Eisenumschmelzen, sind sie nicht sonderlich brauchbar.

h) Coaks lassen sich mit Auswahl der Schichten recht gut aus ihnen darstellen, und wenn diese aschenreich ausfallen, so kann dieser Aschengehalt wegen seiner vorwaltenden Menge Kalk bei Erzschmelzprocessen als schmelzbefördernder Zuschlag betrachtet werden.

i) Zur Bereitung von Leuchtgas lassen sie sich sehr gut anwenden, und geben sie dessen auch einige Procente weniger, so ist dasselbe doch von ausgezeichneter Leuchtkraft.

k) Es würden sich diese Steinkohlen, wenn man ihr Verbrennen absichtlich unvollkommen unterhielte, sehr gut für Russfabricanten eignen.

III.

Ueber das Helenin.

Von

C. GERHARDT.

(Im Auszuge aus d. Ann. de Chimie. October 1839.)

Das Helenin wird am leichtesten erhalten, wenn man die frische Alantwurzel *(Inula Helenium)* mit heissem Alkohol auszieht und darauf den überschüssigen Alkohol abdestillirt. Der Rückstand von der Destillation wird beim Erkalten milchicht und setzt reichliche Krystalle von schwach gefärbtem Helenin ab, die man durch Umkrystallisiren in Alkohol reinigt. Die getrocknete Wurzel anzuwenden, ist weniger vortheilhaft. Destillirt man die Wurzel mit Wasser, so erhält man in dem Destillate weisse wollige Flocken von sehr reinem Helenin, aber die Ausbeute ist nur gering.

Das Helenin krystallisirt in vierseitigen vollkommen weissen Krystallen, die einen sehr schwachen Geruch und Geschmack besitzen und leichter als Wasser sind. Es ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen werden durch Wasser gefällt. Es schmilzt bei 72° C., siedet gegen 275 — 280° und verflüchtigt sich schon vor dem Sieden unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Dabei erleidet es jedoch eine theilweise Zersetzung, so dass man die Dichtigkeit seines Dampfes nicht bestimmen kann.

Das bei gelinder Wärme geschmolzene Helenin erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; unterhält man aber die Wärme einige Minuten lang, so zeigt die Masse nach

dem Erstarren keine krystallinische Textur mehr und ähnelt im Aeussern dem Colophon. Die kaustischen Alkalien zersetzen das Helenin selbst in der Wärme nicht, es löst sich in der Flüssigkeit auf und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt.

Die Säuren äussern auf das Helenin die charakteristische Wirkung, welche sie auf viele andere ätherische Oele ausüben. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit weinrother Farbe, und, in sofern man die Erhitzung vermeidet, ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf; mit der Zeit indessen schwärzt sich das Ganze, eben so wie beim Erwärmen. Die Auflösung enthält dann eine eigenthümliche Säure, die ich *Heleninschwefelsäure* nenne.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur trockne Chlorwasserstoffsäure auf Helenin wirken, so absorbirt es eine grosse Menge davon, schmilzt und nimmt dabei eine violette Farbe an. An der Luft entwickelt das Product Chlorwasserstoffsäure. Salpetersäure von mittler Stärke löst das Helenin ohne Entwickelung von salpetriger Säure auf, Wasser schlägt es unverändert aus der Lösung nieder. Erhitzt man die Mischung, so verwandelt sich das Helenin in ein stickstoffhaltiges Harz, das ich *Nitrohelenin* nennen werde.

Concentrirte Essigsäure löst das Helenin auf, die Auflösung ist ungefärbt und giebt beim Abdampfen der Säure Krystalle von unverändertem Helenin.

Wasserfreie Phosphorsäure verhält sich gegen das Helenin wie gegen den Campher, sie verwandelt es in einen Kohlenwasserstoff, den ich *Helenēn* nenne.

Gasförmiges Chlor wirkt in der Kälte nicht auf das Helenin, selbst nicht unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes. Erhitzt man aber das Gemenge, so entwickelt sich Salzsäure und es entsteht ein harziger Körper, in welchem eine gewisse Anzahl Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt ist. Brom, mit dem Helenin zusammengebracht, bewirkt ein Aufbrausen von entweichender Bromwasserstoffsäure, das Product ist rothgelb, löst sich in Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt. Diese Verbindung ist wahrscheinlich der durch Chlor erzeugten analog, und ich nenne sie *chlorwasserstoffsaures Chlorhelenin.*

Zinnchlorid und Antimonchlorür, letzteres geschmolzen, färben das Helenin dunkelroth, wie es die Schwefelsäure thut; es scheint sich dabei eine directe Verbindung zu bilden, eben so wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure, denn ich werde in einer späteren Abhandlung zeigen, dass die Röthung, welche Schwefelsäure und die Chloride mit den meisten ätherischen Oelen hervorbringt, das Resultat einer Verbindung ist, die schon durch Wasser und feuchte Luft zersetzt wird. So nimmt nach meinen Versuchen das Fuselöl der Kartoffeln mit Zinnchlorid eine rothe Farbe an und liefert Krystalle, die sich an der Luft allmählig und im Wasser sogleich in unverändertes Oel und Zinnchlorid zerlegen. Die gleiche Reaction bemerkt man bei dem Bittermandelöl. Das Anisöl verhält sich ähnlich; zersetzt man aber die Verbindung, welche es mit Schwefelsäure oder Zinnchlorid bildet, durch Wasser, so erhält man statt des unveränderten Oeles einen käsigen Niederschlag, der mit dem Oele isomerisch ist.

Destillirt man das Helenin mit Aetzkalk, so liefert es eine gelbliche entzündliche neutrale Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser mischt und dem Aceton ähnlich riecht.

1) 0,4055 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,134 Kohlensäure, 0,313 Wasser.

2) 0,400 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,127 Kohlensäure, 0,305 Wasser.

3) 0,3705 Helenin gaben bei der Verbrennung 1,045 Kohlensäure, 0,288 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	77,32	77,40	77,98
Wasserstoff	8,56	8,45	8,62
Sauerstoff	14,12	14,15	13,50
	100,00	100,00	100,00,

entsprechend der Formel:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	77,92
20 At. Wasserstoff	124,8	8,41
2 At. Sauerstoff	200,0	13,67
1 At. Helenin	1471,4	100,00.

Ich hatte nicht Substanz genug, um das Atomgewicht des Helenins durch Verbindung desselben mit Chlorwasserstoffsäure

zu bestimmen, vergleicht man aber die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Chlorhelenins, welche $C_{15}\ H_{18}\ Cl_2\ O_3$, $H_2\ Cl_2$ ist, mit der der festen ätherischen Oele, die sich mit Chlorwasserstoffsäure verbinden, z. B. mit dem Campher $C_{20}\ H_{40}\ O_2$, dem Pfeffermünzöl $C_{20}\ H_{40}\ O_2$ u. s. w., die alle 2 At. Sauerstoff enthalten, so wird es sehr wahrscheinlich, dass die aufgestellte Formel wirklich der Ausdruck für ein Aequivalent Helenin ist.

Heleninschwefelsäure.

Das Helenin verhält sich wie die meisten ätherischen Oele gegen die stärkern Säuren wie eine Base, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf, wie der Campher. Diese Verbindung ist so wenig beständig, dass sie sich allmählig in feuchter Luft zersetzt, wobei sie sich entfärbt und unverändertes Helenin absetzt, Alkohol und Aether zersetzen sie gleichfalls und bringen die rothe Färbung zum Verschwinden.

Bringt man das schwefelsaure Helenin in eine verschlossene Flasche, um die Feuchtigkeit abzuhalten oder erwärmt es im Wasserbade, so schwärzt es sich unter Entwickelung von etwas schwefliger Säure, Wasser fällt daraus schmutzig braune Flocken, die sich vollkommen in Alkohol auflösen.

Rauchende Schwefelsäure färbt das Helenin augenblicklich dunkelroth, und wenn man die Erhitzung des Gemisches vermeidet, so erhält man eine schwarze Masse, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt. Bei Zusatz von Wasser wird die Masse grünlich und es bleiben zuletzt gelbe harzige Flocken zurück, die sich in Alkohol mit goldgelber Farbe auflösen; sie sind nicht mehr unverändertes Helenin, wie man es aus der Auflösung in gewöhnlicher Schwefelsäure erhält, sondern ein besonderer *nicht flüchtiger Körper*. Ich habe ihn nicht rein und von constanter Zusammensetzung erhalten können. Sättigt man die von dem gelben Harze abgesonderte wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, so erhält man neben einer grossen Menge schwefelsaurem Baryt ein lösliches sehr bitteres Barytsalz. Ich versuchte die gesättigte Flüssigkeit gelinde abzudampfen, um das Salz trocken zu erhalten, aber ungeachtet aller Sorgfalt beim Abdampfen trübte sich die Lösung immer und gab schwefelsauren Baryt und ein gelbes Harz, vollkom-

men dem ähnlich, welches man direct durch rauchende Schwefelsäure erhält. Indessen wird hierdurch doch die Existenz einer den Aethersäuren u. s. w. entsprechenden Heleninschwefelsäure ausser Zweifel gesetzt.

Ich versuchte das Helenin mit concentrirter Schwefelsäure zu destilliren, um das eigenthümliche Oel zu erhalten, das der Campher unter diesen Umständen liefert, aber die Mischung verkohlte sich zugleich unter Entwickelung schwefliger Säure und ohne eine Spur von Oel zu geben. Eben so wenig gelang es, das Helenin durch Destillation mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure im Wasserbade in ein isomerisches Oel zu verwandeln, wie es Delalande beim Campher gelang.

Nitrohelenin.

Mässig starke Salpetersäure löst das Helenin bei gewöhnlicher Temperatur auf, und Wasser fällt das Helenin aus der Lösung unverändert. Wendet man dagegen rauchende Salpetersäure an, oder erhitzt man die Substanz mit verdünnter Säure, so verwandelt sie sich in ein rothes Harz unter Entwicklung von salpetriger Säure. Einmal erhielt ich nach Entfernung des Harzes, als ich die Flüssigkeit stehen liess, eine gewisse Menge sehr feiner Nadeln, die keine Kleesäure waren, indem sie, mit Ammoniak gesättigt, die Kalksalze nicht fällten. Die Menge war zu gering für eine Analyse, und es gelang mir nicht wieder, sie hervorzubringen.

Um das gelbe Harz, welches ich *Nitrohelenin* nenne, immer rein zu erhalten, erhitzt man Helenin mit überschüssiger Salpetersäure von mässiger Stärke, bis das Product sich in Ammoniak vollständig auflöst. Man tröpfelt dann die Auflösung allmählig in Wasser und sammelt den gebildeten Niederschlag, den man allenfalls von neuem in Alkohol lösen und durch Wasser fällen kann; indem man die weingeistige Lösung in Wasser eintröpfelt.

Bei 100° getrocknet erscheint das Nitrohelenin als eine gelbe pulverige Masse. Es löst sich leicht in Ammoniak mit rother Färbung auf. Säuren schlagen es aus dieser Auflösung in Gestalt einer Gallerte nieder, die dem Eisenoxydhydrate gleicht und im Wasserbade zu einer granatrothen durchsichtigen Masse austrocknet. Die ammoniakalische Auflösung fällt die Blei- und

Silbersalze unvollständig. Das Nitrohelenin ist nicht flüchtig, wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Salpetersäure. Ein Ueberschuss der letztern verwandelt es in Kleesäure. Mit Kalihydrat geschmolzen verkohlt es sich unter Entwickelung von Ammoniak.

Mit Kupferoxyd verbrannt liefert es folgende Resultate:

1) 0,359 gaben 0,736 Kohlensäure und 0,199 Wasser.

2) 0,400 gaben 0,813 Kohlensäure und 0,210 Wasser.

Diess entspricht in 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlenstoff	56,69	56,20
Wasserstoff	6,15	5,82.

Ich hatte nicht Substanz genug für eine Stickstoffbestimmung; nimmt man aber 2 Atome Stickstoff darin an, so erhält man eine Formel, die ganz den gefundenen Zahlen entspricht und mit den Formeln anderer Producte der Salpetersäure, z. B. des Nitrobenzins, Nitronaphthalins u. s. w. übereinkommt. Die Formel C_{15} H_{18} (N_2 O_4) O_2 giebt nämlich:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	56,31
18 At. Wasserstoff	112,3	55,1
2 At. Stickstoff	177,0	8,69
6 At. Sauerstoff	600,0	29,49
	2035,9	100,00.

Das Helenin erleidet hiernach durch die Salpetersäure eine ganz ähnliche Veränderung, wie die meisten ätherischen Oele, das Terpentinöl, Citronenöl, Zimmtöl etc. Ich habe mich überzeugt, dass alle diese Oele sich in stickstoffhaltige Harze und Säuren zersetzen, die durch überschüssige Salpetersäure in Kleesäure sich verwandeln. Bei einigen, wie beim Nelkenöl, findet die Erzeugung der Kleesäure augenblicklich statt.

Chlorwasserstoff-Chlorhelenin.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Chlor nicht auf das Helenin ein, selbst dann nicht, wenn man die beiden Körper der Einwirkung der Sonne aussetzt. Erwärmt man aber Helenin im Wasserbade und leitet trocknes Chlor darüber, so verdickt sich die Masse und stösst saure Dämpfe aus. Kocht man den Rückstand, nachdem die Entwickelung von Salzsäure wegen der zähen Beschaffenheit der Masse aufgehört hat, mit

Alkohol, so erhält man eine gelbe Auflösung, die beim Erkalten gelbe Flocken fallen lässt. Diese, bei 100° im Vacuo getrocknet, zeigen folgende Zusammensetzung:

1) 0,255 gaben 0,455 Kohlensäure und 0,129 Wasser.
2) 0,315 gaben 0,548 Kohlensäure und 0,154 Wasser.
3) 0,400 gaben 0,598 Chlorsilber.
4) 0,206 gaben 0,312 Chlorsilber.

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	48,3	48,10		
Wasserstoff	5,6	5,42		
Chlor			36,0	37,3.

Die Berechnung giebt:

15 At. Kohlenstoff	1146,6	48,6
20 At. Wasserstoff	124,8	5,3
4 At. Chlor	884,3	37,5
2 Sauerstoff	200,0	8,6
	2355,7	100,0.

Die Verbindung kann entweder als ein Oxichlorür eines Kohlenwasserstoffes

$$C_{15}\,H_{20}\,(C_{15}\,H_{20})\,O_4 + (C_{15}\,H_{20})\,Cl_8$$

oder als ein Heleninhydrochlorat betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist

$$C_{15}\,H_{18}\,Cl_2\,O_2, H_2\,Cl_2.$$

Für die letztere Ansicht führt der Verfasser als directen Beweis an, dass Aetzkali allen Hydrochloraten dieser Art die Menge von Chlorwasserstoffsäure entzieht, welche sich ausserhalb des organischen Molecüls befindet, und dass die Verbindungen dieser Art sich schon in der Wärme in Chlorwasserstoffsäure und chlorhaltige Körper zerlegen. Auch die Heleninverbindung ist in diesem Falle; bei gelindem Erhitzen entwickelt sie Chlorwasserstoff-äure, ohne sich zu verkohlen und hinterlässt einen chlorhaltigen Körper von harziger Beschaffenheit. Erhitzt man es mit Aetzkali, so löst es sich leicht auf, wobei es sich rothgelb färbt. Die Flüssigkeit enthält dann eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoffsäure, und die Säuren schlagen daraus rothe harzähnliche Flocken nieder, die schwierig mit einer an den Rändern grüngefärbten Flamme verbrennen, woraus sich der Chlorgehalt derselben ergiebt.

Das chlorwasserstoffsaure Chlorhelenin bildet im trocknen

Zustande ein gelbes Pulver von der Beschaffenheit des gepulverten Colophons, das leichter als Wasser ist. Beim Erhitzen schmilzt es unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, ohne sich zu verkohlen; bei höherer Temperatur zersetzt es sich mit Zurücklassung von vieler Kohle. Es löst sich sehr leicht in Aether auf, der es beim Verdunsten als schmutziggelbe klebrige Masse zurücklässt. In kaltem Alkohol ist es wenig löslich, und dieser fällt selbst die Lösung in Aether. In siedendem Alkohol löst es sich leichter mit gelber Farbe und setzt sich daraus beim Erkalten zum Theil ab. Es ist unlöslich in Wasser und brennt schwierig mit einer an den Rändern grünen Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es schön carmoisinroth, durch Wasserzusatz verschwindet diese Färbung.

Erhitzt man es in einer Röhre mit Aetzkalk, so erhält man eine grosse Menge Naphthalin in völlig weissen Schüppchen, die sich an den kältern Stellen der Röhre absetzen. Diese Reaction erklärt sich, wenn man annimmt, dass alles Chlor der Verbindung vom Kalk als Chlorwasserstoffsäure und aller Sauerstoff als Wasser zurückgehalten werde. Zieht man nämlich von 1 Aeq. chlorwasserstoffsaurem Chlorhelenin die Elemente von 2 At. Chlorwasserstoff und 2 At. Wasser ab, so erhält man die Elemente von $^3/_4$ At. Naphthalin.

$$C_{15}H_{20}Cl_4O_2 - 2H_2Cl_2 - 2H_2O = C_{15}H_{12} = {}^3/_4 C_{20}H_{16}.$$

Indessen ist die Zersetzung vielleicht nicht so einfach, da immer zugleich eine grosse Menge Kohle in der Röhre zurückbleibt.

Das Helenin verhält sich dem Vorstehenden zufolge gegen das Chlor wie die meisten ätherischen Oele, die sich mit der Salzsäure verbinden können.

Helenēn.

Destillirt man ein Gemenge von wasserfreier Phosphorsäure und Helenin, so erhält man in der Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und einen schwachen, dem Aceton ähnlichen Geruch besitzt. Nach wiederholter Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und Wasser, um sie von anhängendem Helenin zu befreien, Trocknen über Chlorcalcium und wiederholter Destillation zeigt sie endlich eine constante Zusammensetzung und stellt das Helenēn dar.

1) 0,4005 gaben 1,312 Kohlensäure und 0,372 Wasser.

2) 0,203, nochmals destillirt, gaben 0,173 Wasser.

3) 0,300 von einer andern Bereitung gaben 0,9895 Kohlensäure und 0,240 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	90,58		91,20
Wasserstoff	10,37	9,4	8,87

Die letzte Analyse hält der Verf. für die beste, sie war mit einer Substanz angestellt, die wiederholt destillirt war und lange Zeit in Berührung mit Chlorcalcium gestanden hatte.

Sie stimmt mit der Formel C_{15} H_{16}

15 At. Kohlenstoff	1146,7	91,8
16 At. Wasserstoff	99,8	8,2
	1246,4	100,0.

Das Helenin verwandelt sich also, indem es 2 At. Wasser verliert, in Helenēn, eine dem Camphēn, Cetēn, Amilēn u. s. w. entsprechender Kohlenwasserstoff.

Ausser dem Helenēn bildet sich kein anderer Körper bei der Einwirkung der Phosphorsäure.

Das Helenēn ist im reinen Zustande flüssig, farblos, leichter als Wasser, von scharfem Geschmack und einem schwachen, dem Aceton ähnlichen Geruch. Es brennt mit russender Flamme und kocht gegen 200°, es macht Flecken auf Papier. Rauchende Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung darauf, man kann sich daher derselben zur Reinigung des Productes von anhängendem Helenin bedienen. Beim Erhitzen schwärzt sich die Mischung. Rauchende Salpetersäure färbt es zuerst roth, dann grün. Bei Zusatz von Wasser schwimmt das Helenēn oben auf und scheint keine Veränderung erlitten zu haben. Durch heisse Salpetersäure wird es verharzt.

Ich hatte nicht Substanz genug, um die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen und die Zersetzungsproducte dieses Kohlenwasserstoffes zu untersuchen.

Das Helenin ist diesen Untersuchungen zufolge ein festes ätherisches Oel, das sich dem Campher, dem amerikanischen Pfeffermünzöl, dem Fuselöl der Kartoffeln u. s. w. anreihet, welche man nach Dumas als Alkohole betrachten kann.

In Folgendem sind die Formeln der untersuchten Verbindungen nochmals zusammengestellt.

$C_{15} H_{20} O_2$ Helenin.
$C_{15} H_{18} Cl_2 O_2$ Chlorhelenin.
$C_{15} H_{20} O_{21} H_2 Cl_2$ Chlorwasserstoff-Helenin.
$C_{15} H_{18} Cl_2 O_2, H_2 Cl_2$ Chlorwasserst.-Chlorhelenin.
$C_{15} H_{18} (N_2 O_4) O_2$ Nitrohelenin.
$C_{15} H_{20} O_2 + SO_3$, aq. (?) Heleninschwefelsäure.
$C_{15} H_{16}$ Helenēn.

IV.

Ueber die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloeharz und ihre Anwendung in der Färberei.

Von

BOUTIN.

(Bericht des Hrn. Pelouze, Compt. rend. 10. 452.)

Wird das Aloeharz der Einwirkung der Salpetersäure unterworfen, so entstehen mehrere Producte, unter denen sich eine merkwürdige Säure befindet, deren chemische Untersuchung und Anwendung in der Färbekunst vorzüglich den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Die Säure, von der wir sprechen wollen, wurde zuerst im Jahre 1808 von Braconnot angekündigt und mit dem Namen *Aloesäure* belegt. Der geschickte Chemiker von Nancy erhielt sie in Gestalt eines gelben nicht krystallisirbaren Pulvers von ausserordentlich bitterem Geschmack, wenig auflöslich in Wasser, dem es dennoch eine schöne blutrothe Farbe mittheilte. Mit Kali bildete es ein dunkelrothes Salz, welches mit der Heftigkeit des Schiesspulvers detonirt und einen starken Geruch nach Blausäure dabei entwickelt, während eine geringe Spur von Kohle ausgeschieden wird.

Hr. Braconnot zeigte ausserdem, dass unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloeharz sich Oxalsäure befände. Später beschäftigte sich Liebig mit demselben Gegenstande und fand, dass ausser den beiden angeführten Säuren sich noch eine dritte bilde, nämlich die Kohlenstickstoffsäure, wenn man die Einwirkung der Salpe-

tersäure in grossem Ueberschuss sehr lange Zeit auf das Aloeharz fortsetze. Er beschrieb einige der vorzüglichsten Eigenschaften der Aloesäure und bemerkte, dass die Seide, wenn sie mit einer wässerigen Auflösung der Säure gekocht wurde, eine sehr schöne purpurrothe Färbung annehme, welche der Einwirkung der Alkalien und der Säuren widerstehe, dass andererseits die Wolle sehr schön schwarz und Leinwand rosa gefärbt werde; übrigens setzte Hr. Liebig seine Untersuchungen nicht weiter fort.

Man sieht die Geschichte der Aloesäure bietet grosse Lücken dar. Hr. Boutin suchte diese auszufüllen. Er erhielt die Aloesäure durch ein ähnliches Verfahren, welches Hr. Braconnot befolgte; er betrachtet immer die gelbe Farbe der Aloesäure als ein Zeichen ihrer Unreinhsit und empfiehlt, um sie von den fremden Substanzen zu befreien, sie so lange mit heissem Wasser zu waschen, bis sie eine schöne purpurrothe Farbe angenommen habe. Man braucht sie darauf nur mit Kali oder Natron zu verbinden, die Salze mehrmals krystallisiren zu lassen, sie durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen und die Säure mit siedendem Wasser zu waschen. Hr. Boutin nennt die Säure *Polychromsäure;* sie bietet durchaus keine Krystallisation dar, sie ist ein dunkelbraunrothes Pulver, geruchlos, von ausserordentlich bitterem zusammenziehenden Geschmack, in der Kälte ungefähr in dem 900fachen seines Gewichts an Wasser und im 70 bis 89fachen an Alkohol auflöslich. Eine Temperatur von 3—400° zersetzt die Säure plötzlich, sie schmilzt und detonirt schwach. Auf eine glühende Kohle geworfen, erzeugt sie purpurrothe Dämpfe und Gasarten von einem Cyangeruch, alle ihre Salze sind gefärbt und meist unlöslich. Einige, und vorzüglich das Silbersalz detoniren bei ihrer Erhitzung.

Die unlöslichen oder wenig löslichen können leicht durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz dargestellt werden.

Liebig hat angegeben, dass das aloesaure Kali durch Alkohol zerlegt werde, indem Salpeter und eine bittre gelbe Substanz daraus sich abscheide. Dieser Umstand rührt nach Hrn. Boutin davon her, dass Hr. Liebig ein unreines Salz angewendet habe. Er hat den Versuch mit dem nach seiner Methode bereiteten wiederholt, ohne dass es eine Veränderung

erlitten hätte. Da Hr. Liebig sagt, dass er die reine Aloesäure nicht habe erhalten können, so dürfen wir wohl annehmen, dass die Beobachtung des Hrn. Boutin die richtige sei. Was die Reinheit dieser Substanz betrifft, wie sie Hr. Boutin darstellt, so fügen wir hinzu, dass wir keinen Beweis für ihre vollständige Reinheit besitzen, da dieser Chemiker nicht ihre Elementarzusammensetzung und die ihrer Salze angegeben hat. Indessen da die Aloesäure und die aloesauren Salze immer dieselben physikalischen Eigenschaften zeigen, da sie ausserdem mit dem Kali ein gut krystallisirtes Salz bildet, in welchem man niemals eine fremde Substanz wahrnehmen konnte, so betrachten wir es als sehr wahrscheinlich, dass die Säure des Hrn. Boutin rein ist.

Die Analyse einer schönen Probe dieser Säure lieferte dem Berichterstatter folgende Zahlen:

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	1,1
Stickstoff	12,2
Sauerstoff	46,7.

Diess führt zu der Formel $C_{15} N_2 H_2 O_{13}$. Diese Analyse muss, um als vollständig genau betrachtet werden zu können, mit Sorgfalt wiederholt und durch die einiger aloesauren Salze bestätigt werden. Sie genügt indessen, um sie von der Indigosäure und der Kohlenstickstoffsäure, welche letztere namentlich grosse Aehnlichkeit mit ihr hat, zu unterscheiden. Eben so genügt sie, um sie nicht mit der Substanz zu verwechseln, welche Gerhardt kürzlich angegeben hat und die er durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Helenin erhielt und Nitrohelenin genannt hat.

Indem Wöhler die Kohlenstickstoffsäure durch ein ähnliches Mittel desoxydirte, durch welches man den blauen Indigo in weissen verwandelt, erhielt er dabei eine neue Säure, welche er Hämatinsalpetersäure genannt hat. Dieser geschickte Chemiker hat die Zusammensetzung derselben nicht angegeben. Die Eigenschaften der Heleninsalpetersäure*) weichen so wenig von denen der Aloesäure ab, dass es nichts Ueberraschendes haben würde, wenn beide Körper identisch wären, und die Unähnlichkeit, welche man bei beiden Körpern bemerkt, ist so unbedeutend, dass sie wohl auf einer Unreinheit der Hämatin-

*) Soll wahrscheinlich Hämatinsalpetersäure heissen. D. Red.

salpetersäure beruhen könnte. Dasselbe können wir noch sagen von der gelben bittern Substanz, welche Braconnot durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Harze des Gummi-Gutti's und der Myrrhe erhalten hat. Es scheint uns gleich möglich, dass die Aloesäure aus dem Indigo entstehe, durch Behandlung desselben mit Salpetersäure, und zwar nach der Bildung der Indigosäure und vor der Bildung der Kohlenstickstoffsäure; denn eines Theils verwandelt sich die Aloesäure in Kohlenstickstoffsäure und giebt dabei zugleich eine eigenthümliche Substanz, das *Cyanyl*, welches sich gleichfalls nach Hrn. Boutin unter den Zersetzungsproducten des Indigos durch Salpetersäure befindet Wenn man andererseits von der Zusammensetzung der Indigosäure ausgeht, welche Hr. Dumas angegeben hat und der erwähnten Analyse der Aloesäure, so kann sich diese aus jener auf eine sehr einfache Weise bilden. Die Salpetersäure würde der Indigosäure 3 Aequivalente Wasserstoff entziehen und sie durch 1 Aequivalent salpetriger Säure NO_3 in der Aloesäure ersetzen.

Wie man auch diese Betrachtungen ansehen mag, welche wir hier aufgestellt haben, und zwar nur als Hypothese, so kann man doch annehmen, dass sich hier eine weite Erndte für neue Untersuchungen darbietet.

Unsere Kenntnisse, welche wir von den verschiedenen Substanzen besitzen, die aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Verbindungen erzeugt werden, sind so unbedeutend, dass man durchaus nicht die Reaction durch eine chemische Gleichung erklären kann. — —

Wir haben erwähnt, dass Hr. Boutin die Bildung einer eigenthümlichen Substanz beobachtet hat, welche zu gleicher Zeit mit der Kohlenstickstoffsäure entsteht. Sie ist von dem Verfasser, der sie Cyanyl nennt, kaum untersucht, und er beschränkt sich allein auf die Beschreibung einiger physikalischen Eigenschaften. Das Cyanyl ist eine farblose Flüssigkeit von einem ungemein starken und durchdringenden Geruch, welcher ausserordentlich dem der Blausäure oder des Cyans ähnelt. Sie ist unlöslich in Wasser, schwerer als dieses und in geringen Quantitäten giftig; es ist flüchtig, lässt sich unzersetzt destilliren bei einer, wie es scheint, sehr hohen Temperatur.

Hr. Boutin hat die interessante Beobachtung gemacht,

dass die Wolle, und namentlich die Seide, sich mit Leichtigkeit durch die Aloesäure färben und durch diese sehr verschiedene Farben annehmen können. Nach ihm sind diese Nüancen beständiger als die, welche mit den organischen, gewöhnlich angewendeten Farbestoffen erhalten werden. Da die Aloesäure sehr leicht bereitet werden kann, ihr Färbe-Vermögen in kleiner Quantität ausserordentlich gross ist, so glaubt er, dass die Färbekunst sich dieser Säure mit wesentlichem Vortheil wird bedienen können. Die Zeit wird entscheiden, ob die Hoffnungen des Hrn. Boutin gegründet sind. In jedem Fall sind seine Resultate merkwürdig und verdienen in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Färber.

Beitzt man die Seide mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd bei einer Temperatur von 70 — 80°, wäscht sie sodann in ammoniakalischem Wasser und bringt sie in ein Bad von Aloesäure bei derselben Temperatur und avirirt sie zuletzt mit Essig, so erhält man mehr oder weniger tiefe *Holzfarben*.

Corinthenfarben bilden sich, wenn man die Seide in verdünnte Weinsteinsäure oder Citronensäure von 40° taucht, sie sodann in ein mehr oder weniger tiefes Bad von Aloesäure von 50 — 60° bringt.

Rosafarbe erhält man auf dieselbe Weise, nur muss die Aloesäureauflösung sehr verdünnt sein und ein wenig Alaun enthalten.

Die violetten Farben verdienen eine besondere Aufmerksamkeit, denn man weiss, wie selten organische Substanzen sind, die sie hervorbringen können. Hr. Boutin erhält sie, wenn er dem Aloesäurebade Ammoniak und Essigsäure hinzufügt. Die Farbe wird ein schönes Violet, wenn die Seide bei 50 — 60° gefärbt wird. Für die Seide muss das Bad ein wenig Säureüberschuss enthalten, bei der Wolle ist das Umgekehrte der Fall, bei dieser muss das Ammoniak vorherrschen.

Die blaue Farbe erzeugt sich, wenn dem Aloesäurebade Zinnchlorür und Weinstein zugesetzt werden. Anfangs ist das Bad violet; man setzt dann eine Auflösung des Zinnchlorürs und der Weinsteinsäure hinzu, eine kleine Quantität von Ammoniak genügt, es in Blau zu verwandeln. Taucht man Seide hinein, so färbt sich diese mit einem sehr beständigen Blau.

Phantasiefarben, Avanturinfarben und einige andere wer-

den durch mehr oder weniger ähnliche Proceduren erzeugt. *Grün* erhält man, wenn man die mit Kohlenstickstoffsäure gelbgefärbte Seide durch das blaue Bad gehen lässt.

In Bezug auf die Anwendung der Aloesäure zum Färben verweisen wir noch auf die frühern Versuche von Elsner (*d. J. Bd. XII, S. 289*) und von Leuchs (Erdm. *Journ. f. techn. und ökon. Chemie. Bd. 17, S. 419.*) D. Red.

V.

Ueber die freie unterschweflige Säure.

Von

LANGLOIS,
Prof. der Chemie zu Strassburg. *)

(Compt. rend. T. X, p. 461.)

Seit den Untersuchungen von Herschel und Gay-Lussac über die unterschwefflige Säure und ihre Verbindungen, ist, so viel ich weiss, nichts über diesen Gegenstand bekannt gemacht worden. Diese Gelehrten haben versucht, die Säure zu isoliren, indem sie den unterschwefligsauren Strontian durch starke Säuren zerlegten. Herschel wendete Schwefelsäure an und Gay-Lussac bediente sich der Chlorwasserstoffsäure, welche er in absolutem Alkohol auflöste. Welches Verfahren aber auch angewendet worden war, so war die Existenz der Säure nur eine vorübergehende, sie verwandelte sich sofort in schwefligе Säure und in Schwefel; ausserdem war sie nicht rein. Diese Untersuchungen bewiesen indessen, dass die Säure

---

*) Hr. Langlois begleitet seine Abhandlung mit einem Schreiben, worin es heisst: Diese Denkschrift ist bestimmt, um die Mittel kennen zu lehren, deren ich mich bedient habe, um die unterschwefligе Säure zu isoliren. Am 10. März kündigte ich diese Entdeckung mündlich in der naturforschenden Gesellschaft zu Strassburg an. Ein Mitglied derselben, Hr. Oppermann, theilte diess dem Hrn. Persoz mit, welcher mir am andern Tage sagte, dass er zu demselben Resultate, wiewohl auf einem anderen Wege, gelangt sei. Ich werde aus diesem Grunde meine Versuche etwas weitläufiger beschreiben, als sonst der Fall gewesen wäre.

existiren könne, und dass man, wenn man das Verfahren änderte, ohne Zweifel dahin gelangen würde, sie im freien Zustande zu erhalten. Die Untersuchung der Eigenschaften des unterschwefligsauren Kali's hat mich auf diese Entdeckung geführt. Das Salz wurde auf die gewöhnliche Weise bereitet, indem ich Schwefel auf eine Auflösung von zweifach-schwefligsaurem Kali einwirken liess. Seine physikalischen Eigenschaften sind nicht die, welche ihm der englische Chemiker und die übrigen Schriftsteller zuschreiben. Die Krystallform ist prismatisch, es ist nicht zerfliesslich und röthet das Lacmuspapier. Wird es in Wasser gelöst und der Einwirkung starker Säuren ausgesetzt, so erleidet es keine Veränderung; schüttet man in diese Auflösung einen Ueberschuss von Schwefelsäure und überlässt sie jetzt mehrere Tage sich selbst, so verliert sie nicht im geringsten ihre Durchsichtigkeit. Bemerkenswerth ist, dass die Mutterlauge, aus der die Krystalle angeschossen sind, durch die Säuren und auch durch die Dämpfe der schwefligen Säure einen Niederschlag von Schwefel giebt. Es scheint also, dass die Kraft, welche die Krystalle hervorbringt, die Constitution des Salzes verändert, da die Krystalle andere Eigenschaften haben, als die Flüssigkeit, aus denen sie entstanden sind. Diese Beobachtungen brachten mich natürlich darauf, einige Versuche anzustellen, um die Säure aus dem krystallisirten Kalisalze zu isoliren. Anfangs wendete ich die Weinsteinsäure an und erhielt gleich einen Niederschlag von Weinstein, ohne dass ein Zeichen der Zersetzung der Säure wahrgenommen worden wäre. Ich hätte dabei stehen bleiben können, indessen zog ich es vor, mich der Ueberchlorsäure zu bedienen, welche mit dem Kali ein noch unlöslicheres Salz bildet, als die Weinsteinsäure. Das unterschwefligsaure Kali wurde in kaltem Wasser gelöst und darauf die Auflösung der Ueberchlorsäure in kleinen Portionen zugesetzt. Das überchlorsaure Kali fällt sogleich zu Boden, während die Flüssigkeit klar bleibt. Mit wenig Aufmerksamkeit trifft man sehr leicht den Punct, wo weder freie Ueberchlorsäure, noch unterschwefligsaures Kali sich darin befindet, sondern nur reine unterschweflige Säure. Die Flüssigkeit wird von dem überchlorsauren Kali abfiltrirt.

Die Concentration der Säure kann nur bei einer sehr gelinden Hitze geschehen; wird eine zu hohe Temperatur ange-

wendet, so zerlegt sie sich augenblicklich. Um diesem zuvorzukommen, ist es am besten, sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu concentriren.

Die so erhaltene Säure ist eine farblose Flüssigkeit, von fast syrupartiger Consistenz. Es tritt ein Augenblick ein, wo ihre Dichtigkeit nicht mehr zunehmen kann, ohne dass sie theilweise zersetzt wird; ihr Geschmack ist ausserordentlich sauer und bitter, scheint aber nicht sehr ätzend zu sein.

Der Luft ausgesetzt, zieht sie Feuchtigkeit an, in eine kleine Glasröhre gebracht und erhitzt, zerlegt sie sich bei 80°, es bildet sich schweflige Säure, und Schwefel wird abgesetzt. Sie trübt weder Strontianerde- noch Kalkerde-Salze; der Niederschlag, welcher sich in einer Barytauflösung bildet, verschwindet, wenn man destillirtes Wasser hinzufügt oder einige Tropfen Salpetersäure. In den Auflösungen der Salze des Eisens, des Zinks und des Kupfers wird keine Reaction hervorgebracht, die Bleisalze erzeugen einen weissen Niederschlag, welcher in der Wärme schwarz wird. In der Auflösung des salpetersauren Silberoxydes wird zuerst ein gelblichweisser Niederschlag erzeugt, welcher augenblicklich schwarz wird, indem sich Schwefelsilber bildet. Die Salze des Quecksilbers und des Platins werden gleichfalls schwarz gefällt. Man sieht, die Säure wirkt auf die verschiedenen Salze auf dieselbe Weise ein wie ihr Kalisalz.

Die Salpetersäure reagirt augenblicklich auf die concentrirte freie Säure, es bildet sich Stickstoffoxyd, Schwefel setzt sich ab und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Die Einwirkung der Chlorsäure ist nicht weniger bemerkenswerth als die der Salpetersäure. Die Zersetzung beider Säuren findet augenblicklich statt, und zwar ausserordentlich tumultuarisch. Schwefel wird frei, wie auch Chlor und Schwefelsäure erzeugt sich. Die Erscheinung ist ähnlich als wenn man einige Tropfen Chlorsäure in Alkohol oder Aether fallen lässt, nur dass in dem letzteren Fall sich der im Ueberschuss vorhandene entzündliche Körper entzündet. Die Chlorsäure, deren Einwirkung auf die unterschwefligе Säure so lebhaft ist, wirkt nicht im geringsten auf das unterschwefligsaure Kali ein.

Die Anwendung der Ueberchlorsäure, um die schwefligе Säure abzuscheiden, musste die Vermuthung erregen, dass beide

Säuren mit einander in Berührung stehen können, ohne sich zu zerstören. In der That wirkt die Ueberchlorsäure, wenn sie mit unterschwefliger Säure gemengt wird, durchaus nicht auf diese ein. Die Schwefelsäure scheint die Zersetzung dadurch hervorzurufen, dass sie eine Temperaturerhöhung bewirkt. Die Chlorwasserstoffsäure übt keine Einwirkung auf sie aus.

Ich habe keine Versuche angestellt, um die Zusammensetzung der Säure direct zu bestimmen. Meine Untersuchungen in dieser Hinsicht haben sich nur auf das unterschwefligsaure Kali beschränkt. Ich bin fast gewiss, dass Schwefel und Sauerstoff sich in den Proportionen darin finden, wie sie von Gay-Lussac angegeben worden sind. Das unterschwefligsaure Kali lässt beim Erhitzen auf einem Platinblech oder in einer Glasröhre Schwefel entweichen, der Rückstand besteht völlig aus neutralem schwefelsauren Kali, ohne im geringsten Schwefel oder Kali im Ueberschuss zu enthalten. Diese Thatsache kann nicht anders erklärt werden, als wenn man das Salz betrachtet als bestehend aus 1 At. Kali und 3 At. unterschwefliger Säure. Die Hitze zerstört 2 At. Säure, deren Sauerstoff auf das nichtzersetzte Atom der Säure übergehen würde, um mit dem Kali schwefelsaures Kali zu bilden.

VI.

Ueber das Krystallisationssystem des Eisenapatits.

Von
A. BREITHAUPT.

Durch die Güte des Hrn. Oberbergraths Fuchs bin ich in den Besitz einiger Bröckchen des von ihm bestimmten *„Eisenapatit“* gekommen. Ich erlaube mir zu der *Bd. 18. S. 502 dieses Journals* gegebenen Beschreibung Folgendes zu bemerken. Sehr richtig sagt jener geistreiche und für Beobachtung reich begabte Naturforscher, dass weder bei dem Triplit noch bei dem neuen Mineral alle drei Spaltungsrichtungen, die basische, brachydiagonale und makrodiagonale, vorkämen; die letztere nämlich fehlt sowohl bei den genannten zwei Körpern, wie bei Triphylin und Hetepozit, während die brachydiagonale und die basische wohl zu erkennen sind. Die genannten vier Minera-

lien gehören, nach allen Merkmalen zu urtheilen, einem und demselben Genus an (welches ich so eben in der systematischen Nomenclatur meines Handbuchs der Mineralogie, von φυλετεύω, ich mache zum Zunftgenossen, *Phyletites* genannt habe und abdrucken lasse), wovon die Spaltbarkeit zuerst richtig durch Hrn. Oberbergrath Fuchs bei Gelegenheit seines Triphylin bestimmt worden ist, nämlich brachydiagonal deutlich, basisch weniger deutlich, primär-prismatisch undeutlich bis Spuren. Den Winkel des letztern giebt Hr. Fuchs 132°. Ich habe alle die genannten Dinge äusserst mühsam am Reflexions-Goniometer mit dem Bilde der Sonne zu messen versucht. Freilich ist diese Messung immer nur eine approximative; allein ich kenne keine andere Methode, um denn doch ein etwas brauchbares Resultat zu erhalten.

Der Triphylin (*Phyletites spathosus*) gab 131¼°, bei dem Hetepozit (*Phyletites violaceus*) war nur auszumitteln, dass Basis und Brachydiagonale wirklich 90° hätten. Der Triplit (*Phyletites dimericus*) gab ein Prisma von 130° und der Eisenapatit (*Phyletites ferrosus*) 129¼°. Ich muss ausdrücklich bemerken, dass der Fehler leicht bis 2 Grad betragen kann. Die hier gegebenen Resultate sind jedoch Mittel aus mehreren Beobachtungen. Und selbst wenn ich einen doppelt grossen Fehler von 4 Grad zugestehen wollte, so würde doch immer fest stehen, dass die Prismen keine hexagonale sein können, sondern rhombische sein müssen, wie diess denn auch der Werth der vorkommenden Spaltungsrichtungen nicht anders erwarten lässt.

Es bleibt zu wünschen, dass für den Eisenapatit ein anderer nicht wohl zu entbehrender populärer Name in Vorschlag gekommen wäre, damit jeder durch den Namen selbst veranlassten falschen Beurtheilung vorgebeugt werde. Noch möchte ich annehmen, dass Triplit und Eisenapatit zweierlei Species seien, wie denn schon das Verhältniss an Eisen- und Mangan-Oxydul sehr abweicht. Das specifische Gewicht des Triplits fand ich in ausgezeichnet reinen lebhaft glänzenden und an den Kanten durchscheinenden Bröckchen höchstens 3,838, das des Eisenapatits wenigstens 3,964. Uebrigens ist es höchst merkwürdig, dass die chemische Zusammensetzung des letzteren dasselbe Schema als der Apatit hat, und diess dürfte eine

Heteromorphie der gleichartigen phosphorsauren Verbindungen beweisen. Bei so bewandten Umständen möchte aber auch zweifelsohne im Triphylin Fluor oder Chlor mit vorkommen.

VII.

Beraunit, ein neues Glied der Phyllit-Ordnung.

Von
AUGUST BREITHAUPT.

Durch die Bestimmung des Eisenapatits wurde ich zugleich auf ein anderes phosphorsaures Eisen gewiesen, von welchem ich ganz kürzlich eine bessere Partie acquirirt habe, als die früheren in der bergacademischen Sammlung befindlich gewesenen. Dieses Mineral kommt zu Hrbek bei Beraun in Böhmen vor, und ganz wie der bekannte Kakoxen, ja zum Theil mit demselben und zwar als jüngeres Gebilde auf diesem aufsitzend, in Klüften eines kieselreichen dichten Brauneisensteins, der im Uebergangsgebirge lagert. Nach dem Fundorte wählte ich die obige populäre Benennung. Der Beraunit hat die nächste Aehnlichkeit mit Kobaltblüthe und Vivianit.

1. Mineralogische Charaktere.

Perlmutterglanz auf der vollkommensten Spaltungsfläche, übrigens Glasglanz.

Farbe dunkel hyacinthroth, der Sonne ausgesetzt dunkelt die Farbe bis röthlichbraun. Strich ochergelb mit einer Neigung in's Röthlichbraune.

In dünnen Blättchen bis halbdurchsichtig von schön hyacinthrother Farbe.

Die Gestalt ist eine krystallische Ausfüllung von schmalen Klüften, ohne deutliche Krystallisation. Eine Spaltungsrichtung ist vollkommen, eine zweite jene rechtwinklig schneidend, unvollkommen, also jedenfalls in das *rhombische Krystallisationssystem* gehörig. Meist strahlige Partien, zum Theil untereinander, zum Theil büschelförmig auseinander laufend, wie bei Kobaltblüthe.

Nicht sonderlich spröde.

Härte 2 bis 3, d. i. zwischen Gips und Glimmer.
Gewicht = 2,878.

2. Chemische Charaktere.

Schon vor längerer Zeit hatte ich mich mittelst des Löthrohrs davon überzeugt, dass das Mineral hauptsächlich aus phosphorsaurem Eisen bestehe. Die jüngst erhaltene Partie desselben gestattete mir zum ersten Male eine mineralogische Untersuchung und die Bröckchen davon übergab ich Hrn. G. P. Plattner, der die Güte hatte sie zu untersuchen und mir Folgendes mittheilt: „Im Glaskölbchen giebt der Beraunit ziemlich viel Wasser aus. In der Pincette der Löthrohrflamme ausgesetzt schmilzt er und färbt die äussere Flamme intensiv blaulich-grün. In Hydrochlorsäure löst er sich bis auf eine Spur, wahrscheinlich von Kieselerde, leicht auf. Wird die mit Wasser verdünnte saure Auflösung mit verschiedenen Reagentien geprüft, so erhält man als Resultat, dass sich das Eisen als *Oxyd*, und zwar völlig frei von Oxydul, in dem Minerale befindet. Es besteht demnach der Beraunit, wie Sie auch schon vermutheten, aus *phosphorsaurem Eisenoxydhydrat*."

VIII.

Xanthokon,
ein neues Glied der Ordnung der Blenden.

Von
AUGUST BREITHAUPT.

Da das Mineral durch die gelbe Farbe seines Strichpulvers ausgezeichnet erscheint, so erhielt es von ξανθός hochgelb und κόνις Staub, Pulver, den obigen Namen.

a. Mineralogische Charaktere.

Demantglanz.

In der Masse dunkel cochenillroth bis fast nelkenbraun, in den zartesten Krystallen bis pomeranzengelb. Strich lebhaft glänzend und dunkel pomeranzengelb, wenig in's Gelblichbraune fallend.

An den Kanten durchscheinend, in Kryställchen bis fast

halbdurchsichtig und dann von lichterer pomeranzengelber Farbe als im Striche. *)

Nierenförmige Gestalten, die im Innern aus krystallinisch-körnigen Stücken bestehen, auch wohl höchst zarte Drusen haben, im Aeussern aber in meist nur mikroskopische Krystalle ausgehen, welche entweder und sehr wahrscheinlich Combinationen eines rhombischen Prisma mit einem Hemidoma zur Brachydiagonale, oder spitze Rhomboëder sind. Spaltbar, wenig deutlich, in noch zu bestimmenden Richtungen. Bruch zwischen uneben und muschlig.

Milde.

Härte 2 bis 3. (Gips bis Glimmer.)

Specifisches Gewicht 4,112 bis 4,159. (3 Beobacht.)

Hiernach steht der Xanthokon dem Realgar am nächsten, doch zeigt er auch in den Krystallpartien grosse Aehnlichkeit mit dem pomeranzengelben Schwefel, welchen die Sicilianer *Solfo grasso* nennen.

b. Chemische Charaktere.

Die chemische Beschaffenheit bestätigt jene erste Aehnlichkeit, denn das Mineral ist so leichtflüssig, dass es schon in der Flamme eines Lichtes schmilzt und dabei Dämpfe entwickelt, die nach schwefliger Säure und nach Arsen riechen. Hr. G. P. Plattner hatte die Güte, folgende Untersuchungen damit vorzunehmen. In einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Spiritusflamme erhitzt, schmolz ein ganzes Korn sogleich und sublimirte weisse arsenige Säure und rothes Schwefelarsen. Beim Zublasen mit dem Löthrohre war jedoch der Körper, nach jener Sublimation, strengflüssiger. Mittelst mehrerer angewendeter Reagentien konnten keine anderen Bestandtheile ausgemittelt werden, als: Schwefel, Arsen und Silber; denn von Eisen war eine kaum merkliche Spur vorhanden. Die Silberprobe ergab 59,1% Silber. Da nun in der Arsensilberblende über 64% Silber enthalten sind, so muss in dem Xanthokon ein anderes Mischungsverhältniss der genannten 3 Be-

*) Beim Eugenglanz zeigt sich ein ähnliches Verhalten, denn während er rothe Durchscheinenheit besitzt, giebt er einen schwarzen Strich.

standtheile existiren und wahrscheinlich ist mehr Schwefel darin enthalten. Jedenfalls ist er ein die Arsensilberblende und das Realgar besser verbindendes Glied in der Reihe der Blenden. Es dürfte schwer werden, eine zu einer quantitativen Analyse nöthige Menge zu erhalten.

c. Vorkommen.

Diese neue Species nahm ich auf einer alten Erzstufe unserer bergacademischen Sammlung wahr. Es bricht Arsensilberblende in Krystallen bei, die zum Theil auf dem Xanthokon aufsitzen, der mithin das ältere Gebilde sein muss. Das Stück ist im Jahre 1797 auf der Grube Himmelsfürst, bei Erbisdorf unweit Freiberg, vorgekommen.

IX.

Ueber das Verhalten des Asparagins unter hohem Drucke.

Von

O. L. ERDMANN.

Bekanntlich haben Boutron-Charlard und Pelouze *) die merkwürdige Thatsache beobachtet, dass das in destillirtem Wasser aufgelöste Asparagin unter dem Drucke von 2 — 3 Atmosphären sich in asparaginsaures Ammoniak verwandelt. Sie geben über das bei dem Versuche angewandte Verfahren blos an, dass sie sich dabei einer an beiden Enden vor der Lampe zugeschmolzenen Glasröhre bedienten, welche *nach dem Erkalten* geöffnet wurde. Hieraus geht hervor, dass der Versuch unter Anwendung höherer Temperatur angestellt wurde. Indessen ist die Erfahrung von Pelouze und Boutron-Charlard in mehrere Lehrbücher ohne Erwähnung des letztern Umstandes übergegangen und es scheint, dass man die beobachtete Umwandlung weniger für eine Wirkung der bei dem Versuche angewandten höheren Temperatur als vielmehr des mechanischen Druckes, welchem die Verbindung ausgesetzt wurde, zu halten geneigt ist. Ich hielt es deshalb nicht für überflüssig, die

*) *Ann. de Chimie LII. 101.*

Wirkung des Druckes auf das in Wasser aufgelöste Asparagin bei gewöhnlicher Temperatur zu prüfen. Ich bediente mich dabei eines von Oertling nach Oersted's Angabe gefertigten Compressionsapparates, welcher die Anwendung eines Druckes von mehr als 30 Atmosphären gestattete. Auflösungen von Asparagin in Wasser von verschiedener Concentration wurden in Glasröhren gebracht, die an dem einen Ende verschlossen, am andern offen waren, sodann mit dem offenen Ende in ein Gefäss mit Quecksilber eingetaucht, dieses in das mit Wasser angefüllte Compressionsgefäss gesetzt und darauf so lange Wasser in letzteres eingepresst, bis der zugleich mit eingeschlossene Druckmesser einen Druck von 30 Atmosphären anzeigte. Diesem Drucke blieben die eingeschlossenen Röhren mehrere Stunden lang ausgesetzt. Nach Oeffnung des Apparates und Herausnehmen der Röhren fand sich das Asparagin völlig unverändert, die Auflösung fällte Silber- und Bleisalze nicht, entwickelte in der Kälte, mit Kali zusammengebracht, kein Ammoniak und lieferte beim Verdunsten Krystalle von Asparagin mit allen seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Hiernach scheint die Umwandlung des Asparagins in asparaginsaures Ammoniak blos eine Wirkung der Wärme und nicht des Druckes zu sein. Ich habe bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche über den Einfluss des Druckes auf andere Körper angestellt, welche leicht metamerischen Umwandlungen unterworfen sind oder mit andern Körpern eine gleiche Zusammensetzung besitzen. Ich prüfte in dieser Beziehung cyansaures Ammoniak, Harnstoff, Traubenzucker, Rohrzucker, Stärke, Weinsäure und Traubensäure; allein keine dieser Substanzen erlitt unter dem Drucke von 20—30 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur irgend eine bemerkbare Veränderung.

X.

Auffindung des Arseniks.

Hr. Persoz hat gefunden, dass das Arsenik, gleichviel, ob es in einem Mineral oder einer organischen Substanz enthalten ist, sehr leicht aufgefunden und abgeschieden werden

kann, wenn man es in ein arseniksaures Salz verwandelt und diess wiederum in arsenige Säure, sowohl durch schweflige Säure als durch Salmiak. Die arsenige Säure wird sehr leicht durch Schwefelwasserstoff in Schwefelarsenik umgewandelt.

(Compt. rend. X. 499.)

XI.

Stickstoffverbindungen des Naphthalins.

Hr. Laurent hat gefunden, dass das Naphthalin mit der Salpetersäure fünf verschiedene Verbindungen hervorbringen kann, von denen vier so zusammengesetzt sind, dass man durch Hinzufügen der Elemente des Wassers die des Naphthalins und der Salpetersäure erhält. Sie sind alle krystallisirbar, neutral, mehr oder weniger löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, und besitzen unter einander die grösste Aehnlichkeit.

(Compt. rend. X. 464.)

XII.

Ueber die Krystallform des Antimons.

(Briefliche Mittheilung des Hrn. Dr. Etsner.)

— Eben so habe ich durch vorsichtiges Umschmelzen und Krystallisiren recht deutliche Krystalle von Antimon erhalten, die sich als deutliche Rhomboëder zu erkennen gaben. Hauy hielt bekanntlich die Krystallform des Antimons für ein Octaëder, Marx für ein Rhomboëder. Letztere Ansicht ist die richtige. Besieht man die Krystalle nicht genau, so erscheinen sie als Rhombenoctaëder, bei genauer Betrachtung aber findet man, dass sie gesetzmässige Aggregate von einzelnen Rhomboëdern darstellen.

XIII.

Literarische Nachweisungen.

Repertor. f. d. Pharmacie. 2. R. Bd. 19. 2.

Ueber einige seltene Bestandtheile in Mineralwässern. Von A. Buchner sen.

Untersuchung der Clevener Trauben, bes. in Bezug auf ihr Aroma. Von Zenneck.

Physiologisch-chemische Abhandlung über das Smegma praeputii. Von Carl Sticker.

Annalen der Chemie und Pharmacie, von Liebig und Wöhler. Februar.

Bemerkungen zu den Abhandlungen v. Dumas, Pelouze, Millon über die Chloressigsäure und den Kohlenwasserstoff aus den essigsauren Salzen u. s. w. Von J. Liebig.

Kuhlmann, über Aetherbildung (Fortsetzung).

Notiz über ein krystallinisches Product der Zersetzung des ätherischen Senföles.

Literatur.

Torfbüchlein, oder Eigenschaften, Gewinnung und Benutzung des Torfs. Von F. G. Wieck. Chemnitz, Exped. d. Gewerbblattes f. Sachsen. 8. 56 S. Mit Zeichnungen. 9 ggr.

Die Beleuchtung mit Gas aus Stein- und Braunkohlen, Torf, Oel, Fett, Harzen etc. Mit vorgängigen Untersuchungen über den Gehalt dieser Brennmaterialien an Wasser- und Kohlenstoff, ihr Leuchtvermögen und ihre fabrikökonomische Anwendung, nebst statist. Angaben über die Gewinnung derselben etc. und einer Beurtheilung der neu vorgeschlagenen Verfahrungsweisen bei der Gasbereitung. Von Pelouze dem Vater, Dir. der Gasanstalt der engl. Comp. Manby Wilson zu Paris, und Pelouze dem Sohne, Prof. der Chemie zu Paris. Uebersetzt von Bruhn. 1 – 4 Heft, mit 24 Tafeln. Chemnitz, Exp. d. Gewerbblattes für Sachsen. 1839. 8. 2⅔ Thlr.

XIV.

Ueber die Galle.

Von

BERZELIUS.

(Im Auszuge aus dessen Lehrb. d. Chemie. Bd. IX, p. 247.)

Nachdem wir auf diese Weise, sagt der Verf. mit Beziehung auf Demarcay's Untersuchungen über die Galle *(d. J. 15, 193)*, innerhalb eines Zeitraums von mehr als 30 Jahren hinsichtlich des Hauptbegriffs von der Natur der Galle in einem Zirkel gegangen sind, freilich nicht ohne bedeutende Vermehrung unserer Kenntnisse, stehen wir wieder auf demselben Punct, und ungeachtet aller der Erfahrungen, die wir durch die angeführten Arbeiten gewonnen haben, wäre es doch nicht möglich, ohne neue Untersuchungen einen nur einigermaassen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der Galle zu geben. Ich werde sie nun abhandeln nach den Untersuchungen, die ich neuerlich in dieser Absicht mit der Ochsengalle angestellt habe.

Wie erwähnt wurde, kann die Analyse der Galle auf zweierlei Art geschehen, nämlich durch Schwefelsäure oder durch Bleisalze; allein sie muss, damit so viel wie möglich Metamorphosen vermieden werden, mit andern, als den bis jetzt angewandten Vorsichtsmaassregeln angestellt werden.

1. Analyse der Galle durch Schwefelsäure. Die Ochsengalle wird im Wasserbade oder im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, indem zuletzt die Temperatur in dem leeren Raume auf + 100° bis + 110° steigen muss, damit die Masse so trocken wird, dass sie zu Pulver gerieben werden kann. Dann wird sie mit wasserfreiem Aether übergossen. Ist der Aether wasserhaltig, so nimmt die Galle das Wasser auf und fliesst zusammen. Der Aether zieht alles Fett aus, welches nicht mit Alkali zu Seife verbunden ist. Das mit Aether zwei bis drei Mal digerirte Pulver wird darauf in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher Schleim, Kochsalz und andere in Alkohol

unlösliche Salze und Thierstoffe zurücklässt, dagegen eine Verbindung des bittren Bestandtheils der Galle mit Alkali, ölsaures und margarinsaures Alkali, den Farbstoff der Galle in einer ähnlichen Verbindung, u. s. w., auflöst. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und das Ungelöste zuerst mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, der dann der filtrirten Lösung zugefügt wird, und darauf mit Alkohol von 0,85, welcher gewisse Stoffe daraus auflöst und der für sich genommen wird. Die Lösung in wasserfreiem Alkohol wird nun in kleinen Portionen und unter Umschütteln mit einer Lösung von Chlorbaryum in Wasser vermischt, so lange noch ein dunkelgrüner Niederschlag gebildet wird, den man abfiltrirt und mit Alkohol, der jedoch nicht wasserfrei zu sein braucht, abwäscht. Zu der filtrirten Lösung tropft man dann Barytwasser. Der Niederschlag, welcher dadurch gebildet wird, ist anfänglich dunkelgrau, färbt sich aber nach einigen Augenblicken grün. Das Barytwasser wird so lange zugesetzt, als die Lösung noch dadurch getrübt wird. Der Niederschlag wird bald nicht mehr grün, sondern erst braungelb und zuletzt nur gelblich, worauf die Lösung ihre Farbe grösstentheils verloren hat und sich nur noch in's Gelbe zieht. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol von 0,84 ausgewaschen.

Der erste Niederschlag mit Chlorbaryum enthält den Stoff, welcher der Galle ihre grüne Farbe giebt, verbunden mit Baryterde. Ich nenne ihn *Bilirerdin* (von *bilis* Galle und *verdire* grün werden). Der andere, oder der Niederschlag mit Barytwasser, enthält neben dem Biliverdin einen rothgelben Farbestoff, welchen ich *Bilifulvin* (von *bilis* Galle und *fulvus* rothgelb) nenne, einen extractähnlichen Stoff und einen eigenthümlichen, stickstoffhaltigen Thierstoff, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Die spirituöse Flüssigkeit enthält nun freie Baryterde, die mit Kohlensäuregas ausgefällt wird, wobei die gefällte kohlensaure Baryterde noch ein wenig von der Farbe der Flüssigkeit mitnimmt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zur Trockne verdunstet, was man im luftleeren Raume beendet, so dass die Masse so trocken wird, dass sie springt und hart wird. Dann wird sie wieder in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher neu gebildetes Kochsalz und Chlorbaryum zurücklässt. Die

Lösung wird filtrirt und darauf mit Schwefelsäure, vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser und darauf mit Alkohol verdünnt, vermischt. Die Säure wird in kleinen Mengen nach einander zugesetzt, so lange sie noch eine in der Flüssigkeit aufgelöste Basis (Natron, Baryterde, Ammoniak als schwefelsaures Salz) fällt. Wenn in der geklärten Flüssigkeit ein paar Tropfen Säure keine Trübung oder keinen Absatz auf der inneren Seite des Glases nach ein paar Stunden mehr bewirken, wird die Flüssigkeit von dem gefällten Salze abfiltrirt, dieses mit wasserfreiem Alkohol abgewaschen, das Durchgegangene in eine Retorte gebracht, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd vermischt, und, nach Anfügung einer tubulirten Retorte, deren Tubulus nicht vollkommen verschlossen wird, destillirt. Das kohlensaure Bleioxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, zum Theil auch mit den fetten Säuren. Wenn der Alkohol grösstentheils übergegangen ist, wird die Destillation unterbrochen. Die blassgelbe Flüssigkeit wird von dem Bleiniederschlag abfiltrirt. Sie enthält jetzt Bleioxyd aufgelöst, welches mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das gefällte Schwefelblei wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und die Flüssigkeit darauf im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Man bekommt nun eine gelbliche, klare, in trockner Gestalt gesprungene Masse, die am besten im luftleeren Raume bis + 100° bis + 110° erhitzt wird, wobei sie unter Aufblähen ihr rückständiges Wasser verliert und dann eine weisse, blasige und aufgeschwollene Masse zurücklässt, die man schnell pulverisirt und mit ein wenig wasserfreiem Aether behandelt, der in kleinen Portionen zu wiederholten Malen aufgegossen und nach eine Weile fortgesetzter Einwirkung wieder abgegossen wird. Der Aether zieht jetzt die freigemachten fetten Säuren aus und ein wenig von einem Bestandtheile in der Masse, dessen weiter unten näher erwähnt ist. Das zurückgebliebene Pulver wird im leeren Raume über Schwefelsäure von anhängendem Aether befreit, worauf es den bittren elektronegativen Bestandtheil der Galle darstellt, so rein, wie er erhalten werden kann. Dieser Bestandtheil ist es, welchen ich in meiner älteren Analyse Gallenstoff nannte, der aber damals zugleich Baryterde enthielt.

Er hat folgende Eigenschaften: Er ist geruchlos, schmeckt bitter wie Galle, kann bedeutend über + 100° erhitzt werden, ohne andere Veränderungen zu zeigen, als ein wenig Aufblähen, wenn etwas Wasser darin zurückgeblieben ist. Bei stärkerer Erhitzung wird er braun, bläht sich auf, wird halbflüssig, entzündet sich und brennt mit russender, harzähnlicher Flamme, wobei eine aufgeschwollene Kohle zurückbleibt, die dann ohne Rückstand verbrennt. Bei der trocknen Destillation liefert er ammoniakalische Producte. In der Luft zieht er Feuchtigkeit an und backt zusammen, ohne zu zerfliessen. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht und nach allen Verhältnissen; beim Verdunsten dieser Lösungen bleibt er blassgelb und durchsichtig zurück und bekommt Sprünge beim Trocknen. Bisweilen habe ich ihn fast farblos erhalten. Er ist unlöslich in Aether, röthet Lakmuspapier. Wenn seine Lösung in Wasser erhitzt wird, so opalisirt sie, und erhitzt man die opalisirende Flüssigkeit, so wird sie noch trüber, ohne dass etwas niederfällt oder abgeschieden wird. Beim Erkalten wird sie wieder weniger trübe. Nach Verlauf von ein paar Wochen hat sie einen geringen weissen Niederschlag abgesetzt, welcher dicht am Boden liegt, ohne jedoch sich zu klären. Er verbindet sich mit Salzbasen und treibt Kohlensäure aus. Er giebt, wenn kohlensaure Basen angewandt werden, lösliche Salze mit Alkalien, Erden und Metalloxyden, die alle bitter schmecken, nach dem Eintrocknen extractähnlich werden und von wasserfreiem Alkohol, aber nicht von Aether, aufgelöst werden. Das Silberoxydsalz schmeckt zugleich nach Galle und nach einem Silbersalz, es wird beim Verdunsten, auch im luftleeren Raum, purpurfarben und am Ende beinahe schwarz. Wasser löst es mit Purpurfarbe und Zurücklassung einer dunkelbraunen Substanz auf. Alkohol löst es mit grösserem Rückstand auf und die Lösung ist blassgelb, schmeckt aber nach Silber. — Die Verbindungen mit Alkalien werden aus ihrer Lösung in Wasser durch die Hydrate oder Carbonate der Basen, wenn man diese in hinreichender Menge darin auflöst, gefällt. Die Flüssigkeit enthält dann nichts mehr von der Galle aufgelöst. Das Abgeschiedene bildet einen dicken Syrup.

Bei einer flüchtigen Beurtheilung sieht es also aus, als wäre dieser Bestandtheil eine eigenthümliche schwache Säure, die in

der Galle mit Alkali gesättigt wäre, und als mache also dieses Salz einen charakteristischen Bestandtheil der Galle aus. Aber das Verhältniss ist nicht so einfach, wie es aussieht.

Wenn dieser Körper, in Wasser aufgelöst, mit feingeschlämmtem Bleioxyd, welches man allmählig in kleinen Portionen zusetzt, digerirt wird, so backt das Oxyd innerhalb weniger Augenblicke zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, die das Meiste von dem hinzugemischten Oxyde vor aller weiteren Einwirkung schützt. Man fährt mit dem Zusetzen des Bleioxyds und dem Digeriren fort, so lange eine pflasterähnliche Masse gebildet wird, filtrirt dann, verdunstet die klare, schwach gelbliche Lösung im Wasserbade zur Trockne und giesst, wenn sie sehr trocken geworden und gesprungen ist, wasserfreien Alkohol darauf, welcher sie auflöst mit Zurücklassung eines sehr geringen weissen oder gelbweissen, bleihaltigen Rückstandes, den man abfiltrirt, aber nicht mit neuem Alkohol abwäscht, weil er darin nicht ganz unlöslich ist. Jetzt hat man eine Lösung in Alkohol, die sich sehr wenig in's Gelbe zieht und welche, wenn von dem bleihaltigen Rückstand nichts mit in die Lösung übergegangen ist, weder Bleioxyd noch eine andere Basis enthält, wenn sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt und durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Gewöhnlich scheidet aber Schwefelwasserstoff eine Spur Blei ab; ist aber der Versuch mit aller Sorgfalt gemacht, so findet diess nicht statt. Diese Lösung schmeckt bitter wie Galle, verändert die Farbe von Lakmuspapier nicht, auch dann nicht, wenn das Papier nach dem Wegdunsten des Alkohols mit Wasser befeuchtet wird. Sie ist also völlig neutral. Enthielt sie aber eine Spur von Blei, so bemerkt man nach dessen Abscheidung eine Spur von saurer Reaction auf Lakmuspapier. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, lässt sie einen klaren, durchscheinenden, in kleinerer Masse fast ganz farblosen Körper.

Dieser Körper, welchen ich *Bilin* (von *bilis* Galle) nenne, hat folgende Eigenschaften: Er bildet eine klare, schwach gelbliche oder farblose weiche Masse, ist ohne Geruch und von bittrem Geschmack, welcher auf der Spitze der Zunge schwächer als auf der Wurzel der Zunge und hinten im Schlunde bemerkt wird, und welcher in dieser Beziehung an den süsslich bittren Stoff aus *Abrus precatorius* (Bd. VI. pag.

445) erinnert. Der Geschmack hat zugleich etwas unbestimmt Süssliches, was aber von verschiedenen Personen ungleich beurtheilt wird, und bisweilen habe ich den Geschmack ein und derselben Probe an einem Tage nur bitter und an dem andern Tage zugleich süsslich gefunden. In einer Temperatur etwas über + 100° bläht er sich auf in derselben Art, wie ich vorhin von dem mit Bleioxyd nicht behandelten Gallenstoff erwähnt habe, und er verhält sich diesem beim Glühen und bei der trocknen Destillation gleich. In Wasser ist er nach allen Verhältnissen löslich, und seine syrupdicke Lösung kann in allen Verhältnissen ohne Fällung mit Wasser vermischt werden. Wird die Lösung im Wasserbade verdunstet, so riecht sie nach starker Concentrirung nach gekochtem Leim, aber nicht im Geringsten nach Galle. Das Bilin ist nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, und wird durch diesen aus seiner Lösung in Alkohol in Gestalt eines Magma's gefällt. Es ist identisch mit Gmelin's Gallenzucker, aber unter keiner Bedingung hat es die Eigenschaft, irgend etwas Krystallinisches zu bilden, was in Gmelin's Versuchen dem eingemischten essigsauren Natron angehört. Gmelin erhielt es durch Ausfällung der Galle mit Bleiessig, wobei die unorganischen Säuren mit dem Bleioxyd ausgefällt wurden und alle Basen mit Essigsäure verbunden in der Flüssigkeit zurückblieben, die nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdunstung bis zur Vertreibung der Essigsäure ein Gemisch von diesen Salzen mit Bilin, aber auch dieses in einem veränderten Zustande zurückliess.

Das Bilin besitzt eine so grosse Neigung metamorphosirt zu werden und einen sauren Körper zu bilden, dass schon dasjenige, welches nach Verdunstung des Alkohols im luftleeren Raum zurückbleibt, auf Lakmuspapier sauer reagirt, und nach Auflösung in Wasser mit Bleiessig oder mit ein wenig freiem Bleioxyd eine geringe Portion von der vorhin bemerkten pflasterähnlichen Verbindung liefert, was in noch viel höherem Grade geschieht, wenn seine Lösung in Wasser im Wasserbade verdunstet wird, so dass ich daran zweifle, ob überhaupt dasselbe in fester Gestalt völlig unverändert erhalten werden kann.

Seine Auflösung in Wasser wird nicht durch Säuren gefällt, selbst nicht durch Eichengerbsäure, auch nicht durch Chlorgas, wie lange dieses auch durch dieselbe geleitet wird,

nicht durch Alkalien, Erd- und Metallsalze. Wird sie aber mit vielem Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali vermischt, so scheidet sich eine in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche, halbflüssige Verbindung von Alkali mit Bilin ab, die darauf in wasserfreiem Alkohol löslich ist. Daraus folgt also, dass das Bilin zu Basen und Oxyden im Allgemeinen Verwandtschaft hat, dass aber durch die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser die Reactionen ausbleiben.

Die Neigung des Bilins metamorphosirt zu werden wird ausserordentlich durch Säuren beschleunigt, wenn ihre Wirkung zugleich durch Wärme unterstützt wird. Die Mineralsäuren übertreffen in dieser Beziehung die Pflanzensäuren bedeutend. Die ersteren metamorphosiren das Bilin vollständig, so dass nichts unverändert übrig bleibt. Die letzteren bewirken nur eine unvollständige Metamorphose, die jedoch viel weiter geht als die, welche nur Wasser und Wärme hervorbringen. Die Mineralsäuren fällen die Producte der Metamorphose grösstentheils aus, die Pflanzensäuren halten sie aufgelöst oder sie verhindern wenigstens nicht ihre Löslichkeit in der Flüssigkeit. Bei dieser Metamorphose zerfällt das Bilin in mehrere Körper.

Wird das Bilin in einer etwas verdünnten Salzsäure aufgelöst und damit eine Weile digerirt, so fällt allmählig ein gelber ölartiger Körper nieder, von dem aus der Flüssigkeit mehr abgeschieden wird, wenn man sie erkalten lässt. Dieses erste Product ist die Folge einer noch unvollendeten Metamorphose; es enthält Bilin chemisch verbunden mit einem der Producte der Metamorphose, welches gerade der saure Körper ist, der in der vorhin erwähnten pflasterähnlichen Bleiverbindung enthalten ist und zu dessen Beschreibung wir weiter unten wieder zurückkommen werden. Setzt man die Digestion mit der Säure fort, so verändert sich allmählig auch dieser, und die Probe, dass die Metamorphose beendet ist, besteht darin, dass, nach dem Abgiessen der sauren Flüssigkeit und Abspülen des abgesetzten Körpers mit ein wenig kaltem Wasser, lauwarmes Wasser nichts auszieht, was die abgegossene Säure trübt, wenn es dazu gemischt wird. Wenn diess der Fall ist, giesst man die Säure wieder darauf und setzt die Digestion fort, bis diess nicht mehr stattfindet. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, giesst sie dann ab, spült den abgesetzten harzähnlichen Stoff mit Wasser

ab, was zu der sauren Flüssigkeit gegossen wird, und behandelt den Rückstand noch einige Male mit warmem Wasser und giesst diess ebenfalls zu der sauren Flüssigkeit, die dann im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet wird. Dieser Rückstand wird ein paar Mal mit Wasser ausgekocht. Die dann im Wasserbade bis zur Trockne verdunstete Lösung lässt eine gelbliche Salzmasse zurück, aus welcher Alkohol von 0,84 Salmiak auflöst, unter Zurücklassung eines weissen Körpers in kleinen Krystallen, die dann in Wasser auflöslich sind und daraus ziemlich leicht wieder regelmässig angeschossen erhalten werden. Dieser Körper ist Taurin, welches weiter unten besonders beschrieben werden soll, da es für die Entwickelung der Zusammensetzung der Galle ohne weiteren Einfluss ist. Die Flüssigkeit hat also 2 Producte der Metamorphose des Bilins enthalten, nämlich Taurin und das Ammoniak des Salmiaks.

Der harzähnliche Körper enthält drei andere, ohne deren genauere Kenntniss wir nicht zu einem richtigen Begriff von der Natur der Galle gelangen können. Man behandelt ihn mit kaltem Alkohol von 0,84, so lange sich darin noch etwas auflöst. Dabei bleibt ein zusammengebackener harzähnlicher Körper ungelöst zurück, welchen ich *Dyslysin* (von δυς schwer und λύσις Lösung) nennen will.

Es löst sich schwierig in kochendem Alkohol, auch wenn er wasserfrei ist. Der Alkohol trübt sich beim Erkalten, setzt langsam, ohne sich zu klären, einen weissen erdigen Niederschlag ab und lässt nach der freiwilligen Verdunstung einen weissen erdigen Körper zurück, der in Lösungen von kohlensauren Alkalien unlöslich ist.

Die Lösung in Alkohol enthält zwei harzähnliche Säuren, die schwierig von einander vollständig zu trennen sind. Wird sie mit ein wenig kaustischem Ammoniak und darauf mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein Niederschlag von dem Barytsalz der einen Säure, welche in Alkohol schwer löslich ist, während das Barytsalz der andern Säure darin löslich ist; aber sowohl die Lösung als der Niederschlag enthalten Einmischungen von dem Barytsalz der andern Säure. Ich führe es nur als eine Reaction an, durch welche man sich schnell überzeugen kann, dass man es mit mehr als einem Körper zu thun habe. Die Säure des in Alkohol löslichen Salzes will ich *Fellinsäure* (von *fel*, *fellis* Galle), *Acidum fellicum*, nennen,

und die Säure des unlöslichen Salzes *Cholinsäure* (von χολή, Galle), *Acidum cholinicum* *).

Am besten scheidet man die Säuren auf die Weise, dass man ihre Lösung in Alkohol mit einem mehrfachen Volumen Wasser vermischt und einige Stunden in Ruhe lässt, während welcher sich viel von dem Aufgelösten daraus absetzt, ohne jedoch klar zu werden. Die trübe Flüssigkeit wird dann abgegossen und verdunstet. Sie enthält viel Fellinsäure und weniger Cholinsäure aufgelöst. Der Niederschlag, welcher etwas zusammenbackt, enthält mehr Cholinsäure. Er wird mit in Wasser aufgelöstem kohlensauren Ammoniak übergossen, worin sich die Fellinsäure auflöst, während ein saures Ammoniaksalz der Cholinsäure in aufgequollenen Flocken, ähnlich dem aufgeweichten Leim oder dem in Wasser aufgeweichten coagulirten Albumin, zurückbleibt. — Auf gleiche Weise wird der Rückstand behandelt, welcher nach der Verdunstung der mit Wasser vermischten Alkohollösung, bis davon nur noch wenig übrig ist, zurückbleibt. Die abgesetzte Masse ist geschmolzen und verträgt eine fernere Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks.

Man kann auch die Alkohollösung beider Säuren mit kaustischem Ammoniak und wenig Wasser vermischen und dann verdunsten; dann setzt sich das cholinsaure Ammoniak während der Verdunstung in einem Kuchen ab, und das fellinsaure Ammoniak bleibt in der Lösung. Der gefällte Kuchen wird zu Pulver gerieben und ferner mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um Fellinsäure daraus auszuziehen.

Die Lösung des fellinsauren Ammoniaks in Wasser wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Es bleibt eine gelbe, durchscheinende, harte, bittere Masse zurück, die man einige Stunden in Wasser einweicht, ohne sie umzurühren, wobei sie allmählig erweicht und unter Zurücklassung von weissem, aufgequollenem sauren cholinsauren Ammoniak aufgelöst wird, welches letztere, wenn man umrührte, sich damit zu einer Milch vermischen würde, die durch ein Filter geht, ohne sich zu klären. Die filtrirte Lösung enthält nun sehr wenig Cholinsäure.

Die *Fellinsäure* erhält man durch Fällen der Lösung mit Salzsäure. Sie scheidet sich dann in weissen Flocken ab, die,

*) Zum Unterschied von Cholsäure, *acidum cholicum*.

wenn sie Bilin oder Fett enthalten, sich allmählig sammeln und zu einem gelben Körper zusammenhaften, welcher fest an dem Glase haftet und trocken hart ist. Im völlig reinen Zustande backt er nicht zusammen, sondern er stellt einen schneeweissen flockigen Niederschlag dar, der sich beim Austrocknen weiss und erdig erhält. Die letzten Portionen von Bilin hängen ihm hartnäckig an und werden am besten durch langes Waschen entfernt, indem das Wasser die Bilifellinsäure in weit grösserem Verhältnisse auszieht, als die Fellinsäure. Sie lässt sich leicht pulverisiren, ist geruchlos und schmeckt bitter. Sie schmilzt über + 100° zu einer klaren Masse, die viel Wasser ausgiebt und nach dem Erkalten hart, farblos und durchscheinend ist. Sie bläht sich bei stärkerer Erhitzung auf, entzündet sich und verbrennt wie ein Harz, mit Zurücklassung einer aufgeschwollenen Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin zu einer klaren, weissen Masse und löst sich in einer gewissen Quantität in dem Wasser auf, welches nach dem Erkalten trübe ist, ohne etwas abzusetzen, und nach dem Verdunsten die Säure in klaren Tropfen auf dem Gefäss zurücklässt. — Die Lösung in Wasser röthet Lakmuspapier und schmeckt schwach bitter. In Alkohol, auch in verdünntem, ist sie leicht löslich, die Lösung röthet das Lakmuspapier stark und schmeckt rein bitter wie Galle. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sie die Säure in Tropfenform ab. Auch von Aether wird sie aufgelöst und zwar mehr als von Wasser, aber weniger als von Alkohol. Beim Verdunsten setzt sie der Aether ebenfalls in Tropfen ab. Auf einem flachen Gefäss schlägt sich durch die Kälte, welche die Verdunstung bewirkt, Wasser darin nieder, und die Masse wird dann zu einem weissen Magma, welches endlich eintrocknet und durchscheinend wird. Die Fellinsäure bildet mit Alkalien in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether aber unlösliche Salze, die durch einen Ueberschuss von kaustischem oder kohlensaurem Alkali gefällt werden, ohne dass in der Flüssigkeit etwas zurückbleibt. Das Abgeschiedene ist pflasterförmig. Diese Salze schmecken bitter wie die Galle selbst, ohne etwas Süssliches. Wird eine Lösung von fellinsaurem Alkali in Wasser mit Chlorbaryum vermischt, so bekommt man einen weissen Niederschlag von fellinsaurem Baryt, der bald zusammenbackt

zu einer pflasterähnlichen Masse, die in heissem Wasser schmilzt und durchscheinend wird. Sie wird von kochendem Wasser nicht so unbedeutend aufgelöst und setzt sich daraus während der Verdunstung in Tropfen ab. In Alkohol ist sie leicht löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in Tropfen ab. Das Bleisalz verhält sich wie das Barytsalz. Die Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften dieser Säure bleiben noch zu erforschen übrig.

Die *Cholinsäure* wird erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Ammoniakverbindung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sie zerfällt und getheilt wird in weisse, leichte Flocken, die in der Flüssigkeit nicht zusammenbacken, die aber auf einem Filter, nach dem Waschen, während des Trocknens zu einer braunen, spröden und leicht pulverisirbaren Masse zusammengehen. Sie ist leicht schmelzbar und sammelt sich schon in warmem Wasser in einem Klumpen. Sie ist darin nicht löslich, denn auch die geringste Portion von ihren gefällten Flocken verschwindet nicht im Wasser, wenn sie damit erhitzt wird, sondern sammelt sich am Rande der Flüssigkeit zu einem Klumpen. In Alkohol ist sie leicht löslich. Auch ist sie in Aether bis zu einem gewissen Grade auflöslich. Kohlensaure Alkalien geben damit aufgequollene Verbindungen, die aufgeweichtem Leim im Ansehen ähnlich sind, von Wasser höchst unbedeutend gelöst werden, welches aber beim Zusatz von Salzsäure doch einen sichtbaren Niederschlag giebt; aber von Alkohol werden sie leicht aufgelöst. Auch kaustisches Alkali wirkt in Wasser wenig auf die Cholinsäure in zusammengeschmolzener Masse. Man kann sie darüber abdunsten, ohne eine Verbindung hervorzubringen. Setzt man aber kaustisches Alkali zu der in Alkohol aufgelösten Säure, so bekommt man eine in Alkohol und Wasser lösliche Verbindung. Das Barytsalz bildet einen nicht zusammenbackenden Niederschlag, wenn eine Lösung von cholinsaurem Alkali in Alkohol mit Chlorbaryum vermischt wird. Die übrigen Eigenschaften dieser schwachen Säure sind noch nicht untersucht worden.

Die Producte der Metamorphose des Bilins sind also: Ammoniak, Taurin, Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin. Ob diese immer in derselben relativen Menge gebildet werden, oder ob eine länger fortgesetzte Einwirkung von verdünnten Säuren

das eine von den drei zuletzt genannten in die anderen verwandelt, ist nicht untersucht, aber es ist möglich.

Wir kommen nun wieder auf die pflasterähnliche Bleiverbindung zurück, welche sich bei der Abscheidung des Bilins abgesetzt hat. Sie wird durch Waschen mit reinem Wasser von Bilin befreit und darauf in gelinder Digestion mit kohlensaurem Alkali zersetzt, wozu auch wohl kohlensaures Ammoniak angewandt werden kann. Der elektronegative Körper wird von dem Alkali aufgelöst und kohlensaures Bleioxyd neben dem mechanisch eingeschlossenen Bleioxyd abgeschieden. Die Lösung wird filtrirt; sie ist dunkelgelb, schmeckt bitter, ganz wie Galle, wenn das Alkali nicht zu sehr vorherrscht, und riecht in der Wärme wie Galle. Sie wird aus einer concentrirten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die man so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der saure Körper ist in reinem Wasser löslich, er wird aber durch Säuren daraus gefällt, so dass viel mehr Schwefelsäure zugesetzt werden muss, als zur Sättigung des Alkali's erforderlich ist. Das Gefällte ist eine weiche, pflasterähnliche Masse, von der die Säure noch eine kleine Portion aufgelöst enthält, die aber daraus nicht durch Concentrirung der Säure erhalten werden kann, weil man dann nur die Producte der Metamorphose des Bilins erhält.

Der pflasterähnliche Niederschlag wird mit Schwefelsäure von derselben Concentration, wie die der sauren Flüssigkeit, gewaschen, um jeden Gehalt an schwefelsaurem Alkali wegzunehmen, und in der Säure zu einem zusammenhängenden Klumpen zusammengeknetet, den man dann auf der Oberfläche in wenigem Wasser schnell abspült (was auch wohl entbehrt werden kann, denn das Wasser löst ihn auf) und darauf in reinen Aether bringt, der in einiger Menge angewandt wird.

Man kann ihn, wenn man will, vorher noch einer Operation unterwerfen, nämlich in Wasser auflösen, was in der Kälte langsam, aber in der Wärme leicht geschieht, und kohlensaures Bleioxyd zumischen, wodurch schwefelsaures Bleioxyd nicht nur von der anhängenden, sondern auch von der damit chemisch verbundenen Schwefelsäure niederfällt, was man abfiltrirt, und darauf das aufgelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff ausfällen, wobei sich jedoch das Schwefelblei schwierig abscheidet,

so dass es besser ist, die Operation nach der Lösung in Alkohol vorzunehmen, wo diess nicht stattfindet; das Schwefelblei wird abfiltrirt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Man bekommt dann eine extractähnliche Masse, die bitter schmeckt, Lakmuspapier röthet und identisch ist mit Thénard's *Picromel* und mit Demarçay's *Acide cholélique* *), die man dann mit Aether behandelt. Aber dieses ist doch ein unnöthiger Umweg.

Bei der Einwirkung des Aethers darauf sieht man sie sich auf der Oberfläche verändern; der Aether bekommt einen schwachen Stich in's Gelbe und es bildet sich ein dickes Liquidum, welches allmählig auf den Boden des Gefässes abfliesst und in welches sie nach 24 Stunden ganz verwandelt wird. Man behandelt sie mit neuen, aber kleineren Portionen Aether, um alles, was sich in Aether löst, davon zu entfernen.

Der Aether wird abdestillirt; er lässt ein dickes rothbraunes Magma zurück, welches leicht löslich in Alkohol ist, von Wasser aber weiss und pflasterförmig wird, wobei das Wasser zwar eine geringe Portion auflöst, aber keinen bittren Geschmack dadurch bekommt. Wird es mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, so erhält man, wie bereits erwähnt, fellinsaures und cholinsaures Ammoniak.

Die mit Aether behandelte syrupdicke Flüssigkeit mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, schmeckt rein bitter wie Galle, wenn die Säure vorher davon abgeschieden worden war, aber im entgegengesetzten Fall zugleich auch sauer. Beim Filtriren bleibt eine geringe Menge einer dunklen, pulverförmigen, noch nicht untersuchten Substanz zurück, die vielleicht Dyslysin ist.

Enthielt sie freie Schwefelsäure, so wird jetzt kohlensaures Bleioxyd zugesetzt, um diese so schnell und vollständig als möglich wegzunehmen. Darauf wird sie mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt, mit dem sie auf's Neue eine pflasterähnliche Verbindung bildet und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst zurücklässt. Der pflasterähnliche Niederschlag, der eben beschrie-

---

*) Diese enthalten jedoch zugleich Oelsäure und Margarinsäure, die, wenn sie nach der hier angeführten Methode bereitet wird, im voraus abgeschieden worden sind.

benen Behandlung unterworfen, giebt wieder Fellinsäure und Cholinsäure an Aether und einen in Wasser löslichen Körper, welcher auf's Neue zerlegt werden kann in die pflasterähnliche Verbindung mit Bleioxyd und in Bilin, welches aufgelöst bleibt, und diess geht so lange fort als man es fortsetzen mag, bis am Ende fast alles in Bilin und Fellinsäure und Cholinsäure verwandelt worden ist; aber die Masse wird bei jedem Male bedeutend vermindert.

Die Erklärung dieses Verhaltens scheint zu sein, dass das Bilin und die Fellinsäure, vielleicht auch die Cholinsäure, sich in zwei Verhältnissen chemisch verbinden, von denen das eine, mit den Säuren am meisten gesättigte, entsteht, wenn die Verbindung mit einer Basis im Ueberschuss behandelt wird, womit sie in dieser relativen Proportion eine unlösliche Verbindung bilden. Ein Theil vom Bilin wird dann abgeschieden und in der Flüssigkeit aufgelöst, nebst einer geringen Portion vom basischen Bleisalz, welches Alkohol nach dem Eintrocknen abscheidet. Wird die Verbindung des Bilins mit den beiden Säuren dann von der Basis abgeschieden und mit Aether behandelt, so löst dieser eine Portion, vermuthlich die Hälfte, von den beiden Säuren auf und stellt die an Bilin reichere Verbindung wieder her, aus welcher der Aether nichts mehr von den beiden Säuren abzuscheiden vermag.

Diese beiden chemischen Verbindungen in ungleichen Portionen zwischen Bilin und Fellinsäure, so wie Cholinsäure (wenn anders die letztgenannte nicht blos mechanisch mitfolgt), können vermuthlich mit Basen verbunden werden, die an Bilin reichere zu neutralen Salzen, welche dann löslich sind in Wasser und, wie wir weiter unten sehen werden, wahrscheinlich in der Galle enthalten sind. Die letztere Verbindung dagegen dürfte immer durch Einwirkung von Reagentien hervorgebracht worden sein. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so gehören diese Verbindungen zu derselben Art von complexen Säuren, wie die Indigo- und die Oenyl-Schwefelsäuren, von denen die Bilinverbindungen in so fern abweichen, dass ein Theil des Bilins durch Uebersättigung abgeschieden werden kann. So lange nicht die hierbei jedenfalls untergeordnete Rolle der Cholinsäure bestimmt bekannt ist, werde ich die mit den Säuren völlig gesättigte Bilinverbindung *Bilifellinsäure* nennen.

Nun bleibt die Frage übrig: sind diese Säuren auch wirklich in der Galle enthalten? Die vorhergehenden Versuche beweisen darüber nichts. Die Galle war abgedunstet, war mit Schwefelsäure behandelt u. s. w. Es ist leicht einzusehen, dass sie durch die analytische Behandlung der Galle durch Metamorphose entstanden sein können. Die Antwort dieser Fragen giebt die Analyse mit Bleisalzen.

2. *Analyse der Galle durch Bleisalze.* Die Galle, so wie sie aus einer frischen Gallenblase entleert ist, wird zur Abscheidung des Schleimes mit ein wenig verdünnter Essigsäure oder auch mit ihrem doppelten Volumen Alkohol vermischt. Das erstere Verfahren giebt ein reineres Resultat als das letztere, aber beide führen zu demselben Schluss. Die Lösung wird filtrirt und mit neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt. In beiden Fällen wird ein hellgelber Niederschlag in geringer Menge erhalten, den man auf ein Filter nimmt, worauf er sich dunkler färbt und beim Waschen mit warmem Wasser grün wird und zusammenfällt, aber ohne zusammenzubacken. Nach Ausfällung des Schleims mit Alkohol ist der Niederschlag reichlicher und gemischter. Nach Anwendung der Essigsäure, von der jedoch nicht mehr angewandt werden darf, als eben zur Ausfällung des Schleims erforderlich ist, besteht er hauptsächlich aus Gallengrün, verbunden mit Bleioxyd, und aus wenig ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit ist in beiden Fällen nur schwach gelb. Wird nun Bleiessig in dieselbe getropft, so lange noch etwas niederfällt, so bekommt man einen weissen Niederschlag, welcher nach einigen Augenblicken zu einer gelblichen, pflasterähnlichen Masse zusammenbackt, leicht erkennbar als dieselbe Verbindung, welche vorhin beschrieben worden ist. Sie enthält ausserdem basisch-salzsaures Bleioxyd und alle Säuren der Galle verbunden mit Bleioxyd im Ueberschuss.

In der Flüssigkeit bleibt Bilin zurück, welches durch Bleiessig nicht gefällt wird, selbst nicht beim Zusatz von kaustischem Ammoniak.

Der pflasterähnliche Niederschlag von Galle, welche nicht verdunstet worden ist, ist seiner Menge nach weit geringer, als von der, welche vorher zur Trockne eingedampft worden ist, und beträgt von verschiedenen Ochsengallen ungleich viel.

Wird er mit kohlensaurem Natron zersetzt, so bekommt man kohlensaures Bleioxyd und bilifellinsaures Natron, woraus Schwefelsäure die Bilifellinsäure fällt mit den Eigenschaften, welche ich vorhin erwähnt habe. Wird er mit Aether behandelt, so werden die beiden harzähnlichen Säuren ausgezogen und man erhält einen bittren Syrup von Bilifellinsäure mit Ueberschuss von Bilin, der leichtlöslich in Wasser ist, und, mit Bleioxyd digerirt, Bilin und pflasterähnliches bilifellinsaures Oxyd liefert.

Die Aetherlösung lässt beim Abdestilliren eine Masse zurück, die etwas verschieden von der ist, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe. Sie ist nämlich klebrig, wie venetianischer Terpentin. Schon Gmelin hat gezeigt, dass diess von einer Einmischung von fetten Säuren herrührt. Gmelin schied sie auf die Weise ab, dass er die Auflösung derselben in wenigem Alkohol mit Aether vermischte, der die Bilifellinsäure ausfällte; aber die Fellinsäure wird nicht durch Aether gefällt. Ich habe gefunden, dass, wenn zu der abdestillirten Aetherlösung, welche die Säuren noch aufgelöst enthält, eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt und damit mehrere Male, mit kleinen Zwischenräumen von Ruhe, umgeschüttelt wird, die Fellinsäure ganz und ein grosser Theil der Cholinsäure ausgezogen wird, und der oben auf schwimmende Aether enthält die fetten Säuren mit einer Portion der Cholinsäure, daher dann die Aetherlösung nach dem Verdunsten eine nach ranzigem Fett riechende weiche Masse zurücklässt, die an den Fingern klebt, aber nicht wie Fett aussieht.

Wird die nach der Abscheidung des Bilins erhaltene pflasterähnliche Bleiverbindung einer neuen Behandlung unterworfen, so sind die dann erhaltenen Producte frei von fetten Säuren.

Aus diesen Versuchen folgt also, dass die Galle Fellinsäure und Cholinsäure enthält, und dass die Metamorphose des Bilins schon in der Galle in dem Körper angefangen hat; aber sie scheint nach ungleichen Umständen und ungleichen Veranlassungen ungleich weit vorgeschritten zu sein. Vielleicht ist sie bisweilen ganz unterblieben und in anderen Fällen sehr weit vorgeschritten, bevor die Galle ausgeleert wird; denn ich habe Beispiele von Ochsengalle gehabt, die wenig Augenblicke nach der Zumischung von Schwefelsäure und ohne Mitwirkung von

Wärme die Bilifellinsäure abgesetzt hatte. Man hat also keinen Grund zu vermuthen, das Bilin in der Galle stehe zu der vorhandenen Fellinsäure und Cholinsäure in einem nothwendigen und bestimmten chemischen Verhältnisse.

Wirkung von Säuren auf Galle. Nachdem wir nun den Einfluss der Säuren auf Bilin kennen gelernt haben, will ich ihre Wirkungen auf die Galle, im Ganzen genommen, anführen, welche in eine besondere Betrachtung gezogen zu werden verdienen. Ich habe erwähnt, dass alle Säuren Schleim aus der Galle fällen. Wenn dieser abgeschieden worden ist, so kann man jede beliebige Quantität von Schwefelsäure oder Salzsäure zur frischen Galle setzen, ohne dass sie etwas ausfällen. Wird das Alkoholextract der Galle mit Schwefelsäure, mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, übergossen, so wird es davon vollständig aufgelöst und wird selbst nicht nach 48 Stunden trübe, es kann mit beliebig viel Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Wenn aber die Lösung zum Digeriren hingestellt wird, so fängt sie bald an ein grünliches dickes Liquidum auf dem Boden abzusetzen, welches anfangs eine syrupdicke Flüssigkeit ist, bei fortgesetzter Digestion aber immer weniger flüssig wird. Lässt man nach ein paar Stunden die Flüssigkeit erkalten, so hat man eine auf der Oberfläche schwimmende zähe Masse, die in der Wärme flüssig war und abgeschäumt werden kann. Diess ist Gallenfett und besteht aus fetten Säuren, Fett und Cholesterin.

Was sich auf dem Boden abgesetzt hat, ist nun Bilifellinsäure und enthält zugleich eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit Bilin. Die Bildung dieses Körpers gründet sich darauf, dass das Bilin durch den gemeinschaftlichen Einfluss von Säure und Wärme in der Galle verändert wird, wobei Bilifellinsäure mit dem Minimum von Bilin gebildet wird, die in der sauren Flüssigkeit schwerlöslich ist und daher ausgefällt wird. Dieses ist nun Demarçay's *acide choléique*. Wird nun die Digestion darüber hinaus fortgesetzt, so zersetzt sich das Bilin, welches mit der Schwefelsäure verbunden ist, darauf das, was mit den harzartigen Säuren verbunden ist, und am Ende bleiben nur diese übrig. Es giebt kein Kennzeichen, woran man sehen könnte, ob der abgesetzte Körper nur aus Bilifellinsäure, oder ob er aus dieser mit einem Ueberschuss der harzartigen Säuren besteht. Man findet nur, dass

das, was sich im Anfange der Operation abgesetzt hat, flüssig ist, dann allmählig schwerflüssiger wird und am Ende nur weich ist; und nach diesem verschiedenen Zustande löst es sich nach dem Abgiessen der Mutterlauge immer weniger leicht in kaltem Wasser, aber gewöhnlich kann es völlig aufgelöst werden, auch nachdem es angefangen hat beim Erkalten fest zu werden. Auf diese Weise kann bei zwei verschiedenen Operationen niemals ein gleich zusammengesetztes Product erhalten werden. Man bekommt entweder ein Gemisch oder eine Verbindung von schwefelsaurem Bilin mit Bilifellinsäure, oder nur die letztgenannte, oder ein Gemisch von dieser mit freier Fellinsäure und Cholinsäure, oder endlich, wenn die Metamorphose vollendet ist, nur die letztgenannten und Dyslysin. Ausserdem sind hierin Gallengrün und fette Säuren eingemischt.

Der Niederschlag, welcher im Anfang der Operation erhalten wird, enthält ziemlich bedeutend Schwefelsäure. Ich habe versucht die Mutterlauge mit Wasser, dem Schwefelsäure zugemischt war, wegzuwaschen und darauf dieses mit Aether in kleinen Portionen nach einander, wodurch die freie Schwefelsäure ausgezogen wurde, und fand, wenn der wohl getrocknete Rückstand in Wasser aufgelöst und mit Chlorbaryum gefällt wurde, einen Gehalt von Schwefelsäure, der 5,8 Procent entsprach.

Wird die Galle mit Salzsäure behandelt, so enthält der erste Absatz Salzsäure, die auf gleiche Weise dargethan werden kann, wenn die Masse in Alkohol aufgelöst und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wird, worauf das Ungelöste ein Gemenge von Chlorblei mit überschüssigem kohlensaurem Bleioxyd enthält.

Man kann sich zur Bereitung des Bilins des Niederschlags bedienen, welcher aus der Galle durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird, wenn er mit Aether und darauf mit geschlämmtem Bleioxyd auf die im Vorhergehenden angeführte Weise behandelt wird. Das Gallengrün und die fetten Säuren werden theils von dem Aether weggenommen, theils bleiben sie in dem basischen bilifellinsauren Bleioxyd zurück.

Demarçay's *acide choléique.* Demarçay hat mit dieser sauren Masse, die er für eine eigenthümliche, selbstständige Säure hielt, eine umständliche Untersuchung vorgenommen, de-

ren Resultate ich nun anführen will. Er bereitete sie auf zweierlei Weise:

1. Mit Schwefelsäure. Das Alkoholextract der Galle wird in 100 Th. Wasser aufgelöst und mit 1 Th. Schwefelsäure, die mit 100 Th. Wasser verdünnt ist, vermischt, darauf die Flüssigkeit verdunstet, bis sich nach einigen Stunden Oeltropfen auf der Oberfläche zeigen, worauf man sie erkalten lässt. Das Oel oder Fett wird abgenommen, die saure Flüssigkeit von dem Absatz auf dem Boden abgegossen und diese bis auf ¼ ihres anfänglichen Volumens abgedunstet, worauf man sie wieder erkalten lässt. Das Abgesetzte wird zu dem ersteren gemischt, wiederholt mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in Alkohol aufgelöst, die Schwefelsäure so genau wie möglich durch Barytwasser ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupdicke concentrirt, dann mit wenig Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und weiter eingetrocknet.

2. Das Alkoholextract der Galle wird in Wasser gelöst und mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, während die frei werdende Essigsäure von Zeit zu Zeit mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird. Der pflasterähnliche Niederschlag wird gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, welcher einen Theil auflöst und einen andern zurücklässt, worüber Demarçay anführt, dass der gelöste Theil ein saures Salz und der ungelöste ein basisches Salz sei. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, zur Syrupdicke verdunstet, mit Aether behandelt, um fette Säuren wegzunehmen, und darauf vollständig eingetrocknet, zuletzt unter der Luftpumpe in einem kurz vorher auf + 120° erhitzten Sandbade, wobei die Masse sich ganz so wie reines Bilin zu einer blasigen Masse aufbläht.

Es ist klar, dass bei diesen Bereitungsmethoden niemals absolut dasselbe Product zweimal erhalten werden kann. Ich habe vorhin die Ursache angeführt, warum dieses bei Anwendung der Schwefelsäure zur Bereitung nicht geschehen kann. Bei der letzten Bereitungsart wäre es möglich, dass Bilifellinsäure erhalten wird; aber wenn diese dann mit Aether behandelt werden soll, um sie von fetten Säuren zu befreien, so werden auch unbestimmte Portionen von Fellinsäure und Cholinsäure ausgezogen, deren Quantitäten nach denen des Aethers variiren.

Demarçay beschreibt die so bereitete Säure folgender-

maassen: Sie ist eine gelbe, spröde, blasige Masse, leicht zu pulverisiren, ihr Staub reizt stark die Nase, ohne jedoch einen bestimmten Geruch zu haben. Sie schmeckt bitter und verträgt eine Temperatur bis + 200°, ohne zersetzt zu werden. Darüber bläht sie sich auf und wird zersetzt, wobei sie sich entzündet und mit leuchtender, russender Flamme brennt, mit Zurücklassung einer blasigen, ohne Rückstand verbrennbaren Kohle. In der Luft fällt sie von aufgenommenem Wasser zusammen und erweicht, ohne gelöst zu werden oder zu zerfliessen. Sie ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, so dass man das Gefäss, auf dem etwas davon haftet, rein spülen kann. Frisch aus der Galle gefällt, ist sie in Wasser viel leichtlöslicher; lässt man sie aber einige Tage aufgelöst stehen, so fällt sie in Tropfen nieder, wiewohl die Lösung dann noch bitter schmeckt. Von Alkohol wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst, von Aether wenig oder nicht. Mit Basen bildet sie eigenthümliche, bitter schmeckende Salze, theils saure, theils neutrale, theils basische, von welchen die löslichen in trockner Gestalt extractähnlich sind. Aus diesen Salzen wird sie durch alle Säuren gefällt, selbst durch Essigsäure, welche sie nicht aus der Galle fällt.

Diese Beschreibung fällt ganz mit der der Bilifellinsäure zusammen, enthält aber einige Abweichungen, die zeigen, dass Demarçay es mit einer Bilifellinsäure zu thun hatte, die einen Ueberschuss von den harzartigen Säuren enthielt, weil die Bilifellinsäure nicht durch Essigsäure gefällt und mit Leichtigkeit von essigsaurem Kali und Natron aufgelöst wird, was schon Thénard fand. Ihre Eigenschaft, aus der Lösung in Wasser nach einigen Tagen wieder niederzufallen, zeigt eine fortschreitende Metamorphose. Dass sie von Aether verändert wird, ist vorhin gezeigt worden. Sie ist sowohl von Demarçay als auch von Dumas analysirt worden. Sie haben gefunden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,707	63,5	42	63,7
Wasserstoff	8,821	9,3	72	8,9
Stickstoff	3,255	3,3	2	3,5
Sauerstoff	24,217	23,9	12	23,9.

Demarçay hat 4 mit einander übereinstimmende Analysen

gemacht. Diese Gleichheit in dem Resultat, wenn anders die Analysen mit den Producten verschiedener Operationen angestellt worden sind, worüber jedoch nichts angeführt wird, ist sehr wunderbar, da wir es mit einem so gemischten Körper zu thun haben, der bei verschiedenen Darstellungen so ungleich erhalten werden kann. Zufolge der Versuche von Demarçay ist das aus der Analyse hergeleitete Atomgewicht = 4960 und das aus der Analyse der Salze dieser Säure = 5012.

Das nach beendigter Metamorphose des Bilins der Galle durch Einwirkung von Säuren übrigbleibende harzähnliche Gemisch von Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin hielt Demarçay für eine einzige Säure, die er *acide choloïdique* nannte. Sie ist sowohl von ihm als von Dumas analysirt worden:

	Demarçay.	Dumas.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,16	73,3	38	73,0
Wasserstoff	9,48	9,7	60	9,4
Sauerstoff	17,36	17,0	7	17,6.

Wenn diese drei Körper bei der Metamorphose des Bilins stets in gleicher relativer Menge hervorgebracht werden, so kann die Uebereinstimmung der Analysen von diesem mechanisch gemischten Producte erklärt werden. Demarçay versuchte die Sättigungscapacität davon zu bestimmen, aber er bekam niemals zwei gleiche Resultate, was nach dem vorhin über diese Körper Angeführten leicht begreiflich ist.

Veränderung der Galle durch Kochen mit Alkali. Demarçay hat gezeigt, dass, wenn das Alkoholextract der Galle so lange mit kaustischem Kali gekocht wird, als sich noch Ammoniak daraus entwickelt, was wohl mehrere Tage fortgesetzt werden muss, indem man die Flüssigkeit so oft verdünnt, bis sie so concentrirt geworden, dass sie von dem Aufgelösten etwas abzusetzen anfängt, der ganze Bilingehalt in Cholsäure verwandelt werden kann, die dann mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Man lässt die Masse sich dann so concentriren, dass das cholsaure Kali sich in einem Klumpen abscheidet, den man herausnimmt, in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, wodurch die Cholsäure abgeschieden wird.

Aus den von Demarçay beschriebenen Versuchen sieht man deutlich ein, dass er theils Bilifellinsäure, theils Fellinsäure vermischt mit Cholsäure erhalten hatte, wodurch es so schwer

wurde diese rein zu bekommen, und wiewohl Demarçay erklärt, dass er den ganzen Gehalt an bittrem Bestandtheil der Galle in Cholsäure verwandelt habe, so scheint es doch ziemlich klar zu sein, dass bereits gebildete Fellinsäure und Cholinsäure sich nicht in dieselbe verwandeln lassen.

Ich liess eine Auflösung des Alkoholextracts in Wasser einige Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Kali kochen, verdünnte das Gemisch dabei von Zeit zu Zeit mit ein wenig Wasser, wenn es Bilinkali abzusetzen anfing, und liess es dann so concentrirt werden, dass sich dieses daraus abschied, worauf die farblose alkalische Flüssigkeit davon abgegossen, das Bilinkali in Wasser gelöst und mit Essigsäure gefällt wurde. Dabei bekam ich einen weissen, leichten, krystallinischen Niederschlag, den ich auf ein Filter nahm, mit Wasser abwusch und trocknete. Er stellte nun eine glänzende, aus feinen Krystallen zusammengewebte Masse dar, ganz so wie Gmelin die Cholsäure beschreibt.

Veränderung der Galle bei langer Aufbewahrung. Die Galle hat eine grosse Neigung zu faulen und stinkend zu werden. Diess wird durch den darin enthaltenen Schleim veranlasst, der die Veränderungen derselben katalytisch einzuleiten scheint, indem sie nach Abscheidung des Schleims nicht mehr stattfinden. Was hierbei entsteht, ist noch zu untersuchen.

In Apotheken wird zu medicinischem Behuf, durch Abdunstung der Ochsengalle im Wasserbade, sogenannte *bilis bubula spissata* bereitet. Diese wird oft Jahre alt, bevor sie verbraucht wird, und erleidet während dessen eine langsam fortschreitende Metamorphose, die verschieden von der zu sein scheint, welche durch Säuren hervorgebracht wird. Ich habe eine solche Galle nach ungefähr 8monatlicher Aufbewahrung untersucht.

Sie war halbflüssig, wie ein dicker grünlichbrauner Syrup, roch unangenehm, aber gerade nicht faul, und entwickelte an einem in Salpetersäure getauchten Glasstab weisse Dämpfe. Sie wurde im Wasserbade stark eingetrocknet, zur Abscheidung von Fett mit Aether behandelt, darauf in Alkohol gelöst und diese Lösung zuerst mit Chlorbaryum und dann mit Barytwasser behandelt, auf die im Vorhergehenden angeführte Art. Sie schieden die färbenden Stoffe ab und liessen eine blassgelbe

Lösung zurück, von welcher der Alkohol abdestillirt wurde. Das Alkoholextract wurde in Wasser aufgelöst und mit Essigsäure gefällt, die eine reichliche, pflasterähnliche Masse lieferte. Die mit Essigsäure gefällte Flüssigkeit liess, zur Trockne verdunstet, noch eine Portion Bilin zurück, wiewohl sehr wenig im Verhältniss zu der angewandten Menge von Galle.

Der pflasterähnliche Niederschlag wurde in wenigem verdünntem kaustischen Ammoniak aufgelöst und damit zur Honigdicke verdunstet. Von einer kleinen Menge Wassers wurde der Rückstand klar aufgelöst, aber beim Verdünnen damit getrübt. Dann wurde die Flüssigkeit so weit verdünnt, dass ungefähr ihre 100fache Gewichtsmenge Wasser hinzugesetzt worden war, und gekocht, bis nur noch ¼ der Flüssigkeit übrig war. Während dessen entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, welcher nicht zusammenbackte und beim Erkalten zu Boden sank. Die Flüssigkeit ging klar und gelblich durch und gab bei Wiederholung des Verdunstens und gleicher Behandlung nichts mehr von diesem Niederschlag.

Der weisse Niederschlag wurde in Ammoniak, in kleinem Ueberschuss zugesetzt, aufgelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt, welches einen weissen Niederschlag gab, der weder in der Kälte noch Wärme zusammenbackte und fast ganz unlöslich war in kochendem Wasser, womit er gewaschen wurde. Dieser Niederschlag wurde darauf kochend mit kohlensaurem Natron zersetzt, welches kohlensaure Baryterde ungelöst zurückliess, und aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure einen weissen flockigen, nicht zusammenbackenden Körper; ich nenne ihn

Cholansäure (Acidum cholanicum). Diese Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist nach dem Trocknen weiss, erdig, abfärbend, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst bei einer bedeutend höheren Temperatur als + 100° und giebt dabei ein wenig Wasser aus. Sie erstarrt zu einer klaren, farblosen, durchscheinenden Masse; brennt wie ein Harz; geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines dicken Oels von brenzlichem Geruch, während in der Retorte ein wenig Kohle zurückbleibt. Das übergegangene Oel röthet Lakmuspapier, ein Theil davon erstarrt wieder. Mit Wasser gekocht, schmilzt sie darin nicht und löst sich in äusserst geringem Grade darin auf. Das Wasser trübt sich beim Erkalten, ohne sich zu klären,

und reagirt kaum merklich auf Lakmuspapier. Von Alkohol wird sie in der Kälte schwierig aufgelöst, in der Wärme aber leicht, worauf sich beim Erkalten einige krystallinische Theile absetzen. Während der auch sehr langsamen, freiwilligen Verdunstung setzt sich die Cholansäure in Gestalt einer farblosen, durchscheinenden, harzähnlichen Substanz ab. In Aether ist sie wenig löslich. Aus der Aetherlösung, in offener Luft verdunstet, setzt sie sich erdig ab; wird aber das Glas mit einer Glasscheibe bedeckt und geschieht die Verdunstung sehr langsam, so bleibt sie in Gestalt von kleinen Krystallen zurück.

Sie ist eine sehr schwache Säure, aber sie entwickelt Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien und wird aufgelöst. Ihre Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, sind nach dem Verdunsten farblos, gummiähnlich, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Wird kohlensaures Alkali in hinreichender Menge zu ihrer Auflösung gesetzt, so werden sie dadurch ganz ausgefällt, so dass in der alkalischen Flüssigkeit nichts zurück bleibt. Der Niederschlag bildet eine weiche zähe Masse. Das Ammoniaksalz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt, so dass Säuren aus der filtrirten Flüssigkeit nichts mehr fällen. Aber die abgeschiedene Säure enthält ein wenig Ammoniak. Ihr Barytsalz ist erdig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol von 0,84. Wird es mit diesem angerührt und Kohlensäuregas durch das Gemisch geleitet, so bekommt man abgeschiedenen kohlensauren Baryt und ein saures Salz in dem Alkohol aufgelöst, welches während der freiwilligen Verdunstung als eine weisse, warzenartige Masse abgesetzt wird.

Wird die Cholansäure lange mit überschüssigem kaustischem Kali gekocht, so verändert sie sich nicht, sondern sie kann darauf durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Kocht man sie aber mit Salzsäure, so erhält man, wiewohl sie keine sichtbare Veränderung erleidet, nach einer Weile einen in Betreff der Eigenschaften bedeutend veränderten Körper, der sich nicht mehr mit Alkalien verbindet und äusserst wenig aufgelöst wird von kochendem Alkohol, welcher sich beim Erkalten nicht trübt, aber bei freiwilliger Verdunstung einen weissen, erdigen Körper zurücklässt, ähnlich dem, welcher nach der freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Dyslysin zurückbleibt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes, aus welcher die Cholansäure durch Kochen ausgefällt worden war, wurde concentrirt und darauf mit Salzsäure gefällt. Die pflasterähnliche Masse wurde mit Aether behandelt, welcher sich davon gelblich färbte. Der Aether wurde mehrere Male gewechselt. Die erste abgegossene Aetherportion, mit der zweiten vermischt, setzte nach 24 Stunden feine Krystallnadeln ab, die der Cholsäure glichen und welche nicht aufgelöst wurden von der neuen Aetherportion, die darauf hinzukam. Als der Aether nichts mehr auflöste, hatte sich die Masse in einen weissen Brei verwandelt. Wenn dieser mit Wasser behandelt wurde, so löste sich darin Bilifellinsäure mit dem Maximum von Bilin auf, die nach dem Verdunsten erhalten wurde, und durch Bleioxyd in reines Bilin und in bilifellinsaures Bleioxyd getheilt werden konnte.

Das Wasser liess ein weisses Pulver zurück, ganz ähnlich der Cholsäure, welches aber eine andere Säure ist, die ich *Fellansäure (acidum fellanicum)* genannt habe.

Als die Aetherlösung abdestillirt, der Rückstand in verdünntem kaustischen Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Chlorbaryum vermischt wurde, so fiel ein Gemisch von fellinsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Baryt nieder, welches zusammenbackte und pflasterähnlich wurde. Aus der erhaltenen Lösung schoss nach starker Concentrirung fellansaurer Baryt unter dem Erkalten an, und die Mutterlauge enthielt noch ein Gemisch von fellansaurem und fellinsaurem Baryt.

Die Fellansäure hat folgende Eigenschaften: durch Säuren aus den Lösungen ihrer Salze gefällt, bildet sie weisse, nicht zusammenhaftende Flocken, die in der Wärme zu einem farblosen Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten hart und halb durchscheinend wird. Nach dem Trocknen bildet der Niederschlag eine weisse, erdige, etwas abfärbende Masse. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt äusserst leicht und erstarrt zu einer klaren, farblosen, harten, durchscheinenden Masse, geht bei der trocknen Destillation über in Gestalt eines nicht erstarrenden, sauren Oels und lässt einen leichten, durchscheinenden Anflug von Kohle in der Retorte zurück. Von kaltem Wasser wird sie sehr wenig aufgelöst, jedoch in hinreichender Menge, um der Mühe werth zu sein, die Lösungen, woraus sie durch Säuren gefällt worden ist, so wie auch das Wasch-

wasser durch Abdampfen zu concentriren. Kochendes Wasser löst mehr davon auf, wird dann beim Erkalten stark weiss getrübt und setzt nach mehreren Tagen einen weissen, dicht zusammenliegenden Niederschlag ab, ohne sich völlig zu klären. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst und bei sehr langsamer Verdunstung krystallisirt daraus erhalten. Von Aether wird sie sehr wenig aufgelöst und schiesst daraus in Gruppen von weichen Nadeln an, wenn die Lösung sehr langsam verdunsten gelassen wird, z. B. in einem hohen, mit einer Glasscheibe bedeckten Glase. Die Krystalle, welche sich aus der Aetherlösung der eben erwähnten pflasterähnlichen Masse absetzen, sind Fellansäure. Ihre Lösungen in diesen Lösungsmitteln röthen alle das Lakmuspapier. Mit Basen bildet sie eigenthümliche Salze, unter raschem Aufbrausen wird sie von kohlensaurem Alkali aufgelöst und durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali nicht ausgefällt. Ihre Salze mit Alkalien sind durchscheinend, gummiähnlich und springen beim Trocknen. Sie schmecken bitter, anfangs etwas süsslich. Das Ammoniaksalz wird, nach völligem Austrocknen im Wasserbade, von Wasser wieder klar aufgelöst. Ihr Barytsalz ist schwer löslich in Wasser und schiesst, beim Erkalten einer im Kochen gesättigten Lösung, in federähnlichen Krystallen an. Aus seiner Lösung in Alkohol schiesst es besonders regelmässig in klaren, farblosen Prismen an. Wird die Alkohollösung in der Wärme verdunstet, so setzt sich das Salz als ein Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt, aber in kurzer Zeit zeigen sich Krystallisationspuncte auf der Oberfläche, die sich bald weiter erstrecken, und am Ende wird die ganze Masse ein Aggregat von strahligen Krystallen.

Hieraus folgt also, dass die Galle im inspissirten aber nicht völlig ausgetrockneten Zustande eine beständig fortschreitende Metamorphose erleidet, durch welche das Bilin unaufhörlich vermindert wird. Dabei entstehen theils dieselben Producte, die wir vorhin kennen gelernt haben, theils andere. Da das Bilin bereits in der Gallenblase anfängt verändert zu werden, so ist es wahrscheinlich, dass diese Metamorphose gleichartig mit der ist, welche in der *bilis bubula spissata* vorgeht. In diesem Fall müssen Fellansäure und Cholansäure auch in der frischen Galle enthalten sein. Bis jetzt ist es mir jedoch nicht geglückt,

mit einiger Zuverlässigkeit darzulegen, ob sie darin vorkommen oder nicht.

Aus dem nun Angeführten ist es klar, dass die Galle hauptsächlich in ihrem frischen Zustande eine Verbindung von Bilin, Bilifellinsäure, Cholinsäure, fetten Säuren und Gallengrün mit Alkali enthält. Durch diese werden Geschmack, Geruch und chemische Charaktere bedingt. Aber sie enthält auch andere Bestandtheile in kleinen Quantitäten, die ich in einer besonderen Beschreibung der einzelnen Bestandtheile der Galle anführen werde*).

1. Bilin. Es ist, wie wir sahen, der Hauptbestandtheil der Galle. Ich habe im Vorhergehenden die Art beschrieben, wie es sowohl bei der Analyse der Galle mit Schwefelsäure in Alkohol, als auch bei der partiellen Metamorphose der Galle mit Schwefelsäure in Wasser erhalten wird. Bei der Analyse mit Bleiessig bekommt man es theils verunreinigt von dem mit Essigsäure verbundenen Natron der Galle, theils nach der Verdunstung partiell verändert durch den Einfluss der freien Essigsäure, welche nach Ausfällung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt.

Ich habe erwähnt, dass Gmelin der erste war, der das Bilin ausser Verbindung mit Fellinsäure dargestellt hat. Er beschreibt es als körnig krystallisirt, mehr süsslich als bitter schmeckend, und nannte es darum *Gallenzucker*. So wie es mit essigsaurem Natron vermischt erhalten wird, sind die Krystalle des Salzes so genau mit Bilin in syrupartiger Form vermischt, dass man das eine leicht mit dem andern verwechseln kann. Verdünnt man jedoch diesen krystallinischen Syrup mit ein wenig Wasser und mischt kohlensaures Kali hinzu, bis das Bilinnatron aus der Flüssigkeit abgeschieden wird, wäscht das Bilinnatron mit einer concentrirten alkalischen Lösung von anhängenden essigsauren Salzen, löst es dann in wasserfreiem Alkohol und fällt das Alkali mit ein wenig Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise, so bleibt das Bilin in der Lösung zurück und kann darauf von ein wenig überschüssiger Schwefelsäure und von neugebildeter Fellinsäure mit Bleioxyd gerei-

*) Aus dieser specielleren Beschreibung ist das Folgende entnommen. Die Red.

nigt werden, worauf alle Zeichen von Krystallisation in der verdunsteten Masse verschwunden sind, und man reines Bilin mit dem bereits von mir angeführten Geschmack hat. Gmelin fand, dass sein Gallenzucker mit Säuren, Metallsalzen und Chlor keine Reactionen hervorbrachte. Diess ist auch mit reinem Bilin der Fall. Von den Reactionen, die er in Betreff einer längeren Einwirkung von Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Salzsäure anführt, sieht man, dass er bald Bilifellinsäure, bald harzartige Säuren frei von Bilin hervorbrachte.

Dass ein sich so leicht metamorphosirender Körper, wie das Bilin, sich leicht durch Chlor verändern würde, durfte man erwarten. Aber man kann sehr lange Chlorgas einleiten, ohne dass sich die geringsten Spuren von Veränderung zeigen. Das Gas geht durch, die Flüssigkeit riecht nach Chlor und verliert nicht einmal ihren Stich in's Gelbe. Die Flüssigkeit behält noch ihren bittren Geschmack, sie schmeckt aber zugleich sauer, zum Beweis, dass doch Salzsäure gebildet worden ist und eine Reaction stattgefunden hat, wiewohl die Producte davon in der Flüssigkeit löslich sind. Leitet man das Chlor lange durch eine Lösung von Bilin bei einer Temperatur von ungefähr + 60°, so fängt die Flüssigkeit an ihre Farbe zu verlieren und damit wird zugleich das unzerstörte Bilin durch die neugebildete Salzsäure metamorphosirt, es werden Bilifellinsäure und am Ende Fellinsäure und Cholinsäure gebildet, die nun farblos sind, aber bei der Behandlung mit kaustischem Ammoniak in der Wärme eine sehr tief rothgelbe Farbe annehmen. Aus der zur Trockne verdunsteten Masse bekommt man Taurin, welches beim Auflösen des harzartigen Rückstandes in Alkohol ungelöst bleibt.

2. 3. und *4. Fellinsäure*, *Cholinsäure* und *Dyslysin.* Diese machen das aus, was man eigentlich Gallenharz nennen könnte. Was Thénard *Resine de la bile* genannt hat, war nichts anderes als ein Gemisch von Bilifellinsäure und Cholinsäure mit fetten Säuren und mit dem grünen Farbstoff der Ochsengalle. Sein Picromel war Bilifellinsäure, Cholinsäure und fette Säuren, mit einander verbunden. Gmelin zeigte, dass das Bilin aus Thénard's Gallenharz ausgezogen werden könne. Gmelin fällte das in Wasser aufgelöste Alkoholextract der Galle mit Bleizucker, rührte den gewaschenen Niederschlag mit Wasser an und zersetzte ihn mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung

in Wasser enthielt Bilifellinsäure. Das Schwefelblei wurde mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit der Wasserlösung vermischt, bis auf ein geringeres Volumen verdunstet, wobei sich viel ausfällte. Die Lösung enthielt Bilifellinsäure und das Gefällte war harzartig. Es wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether vermischt. Dabei theilte sich die Flüssigkeit in zwei, von denen die obere eine Lösung von fetten Säuren und Fellinsäure in Aether, und die untere, welche er für eine Lösung von Gallenharz in Alkohol hielt, Bilifellinsäure mit dem Maximum von Bilin war. Als diese mit Alkohol verdünnt wurde, blieb eine Substanz zurück, die sich schwierig in kochendem Alkohol löste und beim Erkalten wieder ausschied. Diese nannte er *Gliadin*, und hielt sie für eine dem vegetabilischen Kleber analoge Substanz. So viel aus der Beschreibung entnommen werden kann, könnte diese Substanz Dyslysin gewesen sein. — Als die Alkohollösung, welche die eben erwähnte Substanz geliefert hatte, abdestillirt wurde, blieb eine Lösung mit einer abgesetzten harzartigen Substanz zurück. Die Lösung enthielt Bilin und Bilifellinsäure und setzte Cholsäure ab, die in Krystallen anschoss, welche er auf diese Weise entdeckte. Was die harzartige Substanz gewesen sei, ist nicht so leicht zu vermuthen.

Was Gmelin eigentlich als Gallenharz beschrieben hat, war ein Zersetzungsproduct von Bilin und bestand aus Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin. Er fällte die Galle, nach Abscheidung des Niederschlags, welcher mit Bleizucker erhalten worden war, mit Bleiessig, so lange sie noch dadurch getrübt wurde. Dieser Niederschlag enthielt, wie wir gesehen haben, ausser bilifellinsaurem Bleioxyd, basische Salze von Bleioxyd mit Salzsäure und Phosphorsäure. Der Niederschlag wurde mit Essigsäure und Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei sich das Schwefelblei ohne eine bemerkenswerthe Portion von dem Organischen, was sich insgesammt auflöste, abschied. Diese filtrirte Lösung wurde durch Verdunsten concentrirt, wobei der Salzsäuregehalt darin allmählig das Bilin metamorphosirte, die Flüssigkeit wurde sehr sauer, es setzte sich Gallenharz daraus ab, und aus der sauren Flüssigkeit wurde noch mehr Gallenharz und am Ende Taurin erhalten. Diese Metamorphose wird vermieden durch das von mir angewandte

Verfahren, den Bleiniederschlag mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen und die Bilifellinsäure mit einer stärkeren Säure zu fällen. Gmelin war sehr nahe daran, die richtige Natur der Bilifellinsäure zu entdecken. Er fand nämlich, dass sie, in wenig Alkohol gelöst und daraus durch Aether gefällt, etwas ganz anderes wiedergab, und bemerkte, dass das Gallenharz, welches er für identisch mit der Bilifellinsäure hielt, nach der Behandlung mit Aether seine Natur gänzlich verändert hatte; aber er dehnte seine Untersuchung darüber nicht weiter aus.

5. *Cholsäure* (*acidum cholicum*) wurde von Gmelin auf die eben angeführte Weise erhalten. Demarçay hat gelehrt, sie in jeder beliebigen Menge zu bereiten, durch Metamorphose des Bilins beim Kochen mit kaustischem Alkali. Demarçay bereitet sie aus dem Alkoholextract der Galle, löst dieses in Wasser und kocht die Lösung mehrere Tage hindurch mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali, wobei sie mit Wasser verdünnt wird, so oft die Flüssigkeit zu concentrirt wird und eine pflasterähnliche Masse abzusetzen anfängt. Da es jedoch in diesem Fall nur das Bilin ist, welches die Bildung der Cholsäure veranlasst, so kann man sie auf diese Weise niemals rein bekommen, sondern mit fetten Säuren, Fellinsäure, Cholinsäure u. s. w. vermischt. Im Anfange, wo noch viel unverändertes Bilin übrig ist, kann man, wenn dann die Operation unterbrochen wird und man das sich abscheidende Bilinkali in Wasser löst und mit Essigsäure fällt, ziemlich reine Cholsäure bekommen, weil das noch unzersetzte Bilin die harzartigen und fetten Säuren in Auflösung zurückhält; hat man aber einmal das Bilin grösstentheils zerstört, so fallen jene mit der Cholsäure nieder, wodurch die Reinigung der Säure schwierig und selbst unsicher wird. Am besten fällt man deswegen die Galle zuerst mit Bleiessig, welcher auf ein Mal alle fremden Stoffe organischen Ursprungs abscheidet, nicht aber das Bilin, filtrirt, fällt das Bleioxyd mit kohlensaurem Kali, scheidet das kohlensaure Bleioxyd ab, setzt darauf kaustisches Kali oder Natron im Ueberschuss zu und kocht so lange, als die sich entwickelnden Wasserdämpfe noch Ammoniak enthalten. Darauf concentrirt man die Flüssigkeit, so, dass sich das cholsaure Kali aus der Flüssigkeit abscheidet, die nach dem Erkalten abgegossen wird. Das cholsaure Kali wird nun in Wasser aufgelöst und mit Essigsäure

oder Salzsäure gefällt. Die Cholsäure fällt dann in durchscheinenden, weissen Flocken nieder, die bald krystallinisch werden. Sie wird auf ein Filter genommen, auf dem sie sich leicht auswaschen lässt. Nach dem Trocknen bildet sie eine zusammenhängende, glänzende Masse, die aus äusserst feinen Krystallen zusammengewebt ist und leicht von dem Papier abläßt.

Gmelin giebt von der Cholsäure folgende Beschreibung: Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die sich, zwischen Löschpapier gepresst, zu einem schwach seidenglänzenden Blatte zusammendrücken lassen. Sie schmeckt zugleich süss und scharf. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst zu einem braunen, ölartigen Liquidum, bläht sich dann auf, riecht anfangs wie gebranntes Horn und nachher etwas aromatisch, verbrennt mit leuchtender, russender Flamme und lässt ein wenig Kohle zurück, die mit Hinterlassung einer Spur von Asche leicht verbrennt. Bei der trocknen Destillation giebt diese Säure viel von einem braunen, dickflüssigen, brenzlichen Oele und eine blassgelbe ammoniakalische Flüssigkeit. Hiernach enthält sie also Stickstoff in ihrer Zusammensetzung. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, etwas mehr in kochend heissem. Diese Auflösung ist farblos und röthet stark Lakmuspapier. In Alkohol dagegen ist sie leicht löslich. Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und daraus wieder durch Wasser gefällt. In der Wärme wird diese Auflösung gelbbraun und setzt einen bräunlichen Niederschlag ab. Wasser schlägt dieselbe nachher noch ferner in hellgelben Flocken nieder. Von rauchender Salpetersäure wird sie leicht aufgelöst, aber dabei zersetzt, indem sich das Gemisch erhitzt und Stickstoffoxydgas entwickelt. Beim Erkalten setzt sich daraus nichts ab, aber Wasser schlägt weisse Flocken nieder. Auch Ammoniak bewirkt einen Niederschlag, welchen dasselbe bei grösserem Zusatze wieder auflöst.

Die nach Demarçay's Methode dargestellte Cholsäure ist von Dumas analysirt worden, der sie zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	68,5	42	68,8
Wasserstoff . . .	9,7	72	9,6
Sauerstoff	21,8	10	21,6.

Das Atomgewicht 4663,4 ist nicht durch Versuche über die Sättigungscapacität controlirt worden und also in hohem Grade unsicher. Zwischen dem Resultat von Dumas's Analyse und der Angabe von Gmelin, dass die Cholsäure bei der trocknen Destillation Ammoniak entwickele, ist ein offenbarer Widerspruch. Entweder hat also Dumas den Stickstoffgehalt übersehen, oder es ist Dumas's und Gmelin's Cholsäure nicht einerlei Körper, was ich zu vergleichen noch nicht Gelegenheit hatte.

Die von der Cholsäure gebildeten Salze sind im Allgemeinen auflöslich und zeichnen sich durch einen zuckersüssen Geschmack aus. Aus der Auflösung derselben in Wasser wird die Säure durch stärkere Säuren in grossen, weissen, käseartigen Flocken gefällt. Sie treibt auch in der Kälte aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure unter lebhaftem Aufbrausen aus. Cholsaures Natron ist eine farblose krystallinische Salzmasse, unveränderlich in der Luft, und in Wasser leicht löslich. Cholsaures Ammoniak wird beim Abdampfen sauer und hinterlässt dann eine farblose, durchsichtige, gummiartige Masse, die sehr süss schmeckt und sich leicht in Wasser löst. Die Auflösung der Cholsäure in Wasser wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorid oder neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, aber von dem basischen essigsauren Bleisalze etwas getrübt.

6. Biliverdin, Gallengrün, wird erhalten, wenn man eine Lösung von eingetrockneter Galle in Alkohol mit einer Lösung von Chlorbaryum in kleinen Portionen vermischt und umschüttelt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Man bekommt einen dunkelgrünen Niederschlag, der auf ein Filter genommen und gewaschen wird, erst mit Alkohol und darauf mit Wasser, worin er unlöslich ist. Dieser Niederschlag wird nicht in einer Lösung in Wasser gebildet, weil das Bilin den gebildeten Biliverdinbaryt in Wasser löslich macht. Der Niederschlag wird noch feucht mit verdünnter Salzsäure übergossen, welche die Baryterde auszieht und Biliverdin zurücklässt. Er ist nur mit wenig Fett vermischt, welches man mit Aether auszieht, in dem sich jedoch auch ein kleiner Theil von dem Biliverdin gleichzeitig auflöst. Das Zurückbleibende wird mit kaltem wasserfreien Alkohol behandelt, welcher sich davon grünbraun färbt, der aber

einen grünen, in kaltem Alkohol unlöslichen Rückstand zurücklässt. Die Lösung in Alkohol, der freiwilligen Verdunstung überlassen, lässt das Biliverdin in Gestalt eines fast schwarzbraunen, erdigen Körpers zurück. In der Wärme verdunstet, bildet es einen glänzenden, durchscheinenden, dunkelgrünen Ueberzug.

Das in Alkohol Unlösliche löst sich in kohlensaurem Alkali mit ganz gleicher Farbe auf. Es enthält Biliverdin, verbunden mit einem Thierstoff, dessen Natur noch nicht genauer bestimmt worden ist.

Das Biliverdin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist grünbraun, pulverförmig, geruch- und geschmacklos, wird beim Glühen zerstört, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakalische Producte zu liefern, aber mit Zurücklassung von vieler, poröser Kohle. In Wasser ist es unlöslich, von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es leicht mit grüner Farbe aufgelöst und daraus durch Säuren in dunkelgrünen Flocken gefällt. In kohlensaurem Ammoniak gelöst und freiwillig eintrocknen gelassen, verliert es das Ammoniak und wird darauf unlöslich in Wasser. Durch doppelte Zersetzung kann es mit anderen Basen verbunden werden. Sein Farbenton variirt, manche Galle enthält es ganz grasgrün. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber in geringer Menge, und daraus nicht durch Wasser gefällt. Die Lösung wird durch Wasser klar gelblichgrün. In einer concentrirten Alkohollösung ist es beim Durchsehen fast roth. Von Aether wird es auch aufgelöst, meistentheils mit rother Farbe. Die Lösung ist tief gefärbt, enthält aber sehr wenig. Es verbindet sich auch mit Fett, welches damit grün wird, und färbt unter günstigen Umständen verschiedene Thierstoffe grün oder gelb, wozu eine äusserst geringe Menge Biliverdin erfordert wird. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es mit schöner grüner, und von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst. Es ist darin sehr leicht löslich. Salpetersäure fällt das Biliverdin aus seiner Verbindung mit Alkalien so wie andere Säuren; kommt ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzu, so wird es allmählig zerstört und die Lösung gelb. Die in Alkohol unlösliche Modification, welche das Bilin mit einem Thierstoff verbunden enthält, lässt diese dabei farblos und flockig zurück.

Diese Eigenschaften des Biliverdins stimmen in Allem mit denen des Chlorophylls überein, so dass ich entschieden bin, dasselbe als damit identisch zu betrachten, und ich habe es aus verschiedenen Gallen in allen drei Modificationen des Chlorophylls erhalten. Das jetzt Angeführte gilt natürlicher Weise nur für das Biliverdin aus Ochsengalle, vielleicht auch für das aus der Galle anderer grasfressender Thiere. Aber in der Galle fleischfressender Thiere besitzt es ganz andere Eigenschaften, oder es ist darin mit noch einem anderen Farbstoff verknüpft, von dem man es bis jetzt noch nicht geschieden hat. Da ich noch nicht Gelegenheit hatte, darüber selbst einige Versuche anzustellen, so muss ich nach Angaben Anderer berichten.

Bisweilen kommt in der Galle eine gelbe Substanz aufgeschlämmt vor, die dann leicht Ursache zu Verhärtungen wird und eine eigenthümliche Classe von Gallensteinen ausmacht. Thénard machte zuerst aufmerksam darauf. Er fand sie in der Menschengalle in Gestalt eines gelben Pulvers aufgeschlämmt, welches er *matière jaune de la bile* nannte, und von dem er zeigte, dass es dieselbe Substanz sei, welche man in den Gallensteinen von Ochsen finde und auch bei einem im Jardin des Plantes zu Paris verstorbenen Elephanten gefunden habe, bei dem sie eine in dem Lebergallengang angesammelte Masse von 1½ Pfund Gewicht ausmachte.

Zur Darlegung der Beschaffenheit dieser Substanz werde ich Gmelin's Untersuchung eines Ochsen-Gallensteins anführen, wovon sie den Hauptbestandtheil ausmachte. Er liess sich leicht zu einem hell rothbraunen Pulver reiben. Kochender Alkohol zog daraus nur wenig Fett aus und färbte sich gelb. Kaustisches Ammoniak löste eine geringe Menge davon auf; das beste Lösungsmittel dafür war aber Kalihydrat. Die durch Digestion erhaltene Auflösung war hellgelb und wurde durch Sauerstoff-Absorption aus der Luft grünlichbraun. Mit Salpetersäure stark übersättigt, zeigte diese Auflösung eine Reaction, die für den Farbstoff der Galle charakteristisch ist; setzt man nicht zu viel Säure auf einmal hinzu, indem man wohl umrührt, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, darauf blau, violett und zuletzt roth, und diese Farbenveränderung geht innerhalb weniger Secunden vor sich. Nach einer Weile verschwindet auch die rothe Farbe, die Flüssigkeit wird gelb und die Eigen-

schaften des Farbstoffes haben sich nun gänzlich verändert. Es bedarf nur einer sehr geringen Menge Farbstoff, um diese Reaction deutlich merkbar zu machen, und sie findet nicht allein mit Galle, sondern auch mit Blutwasser, Chylus, Serum, Urin und anderen Flüssigkeiten statt, wenn sie bei der Gelbsucht eine gelbe Farbe angenommen haben, und ist daher das sicherste Entdeckungsmittel für die Gegenwart von Galle oder ihres Farbstoffs. Die Auflösung des Farbstoffs in Kali wird von Chlorwasserstoffsäure in dicken dunkelgrünen Flocken gefällt, und nachher zeigt die Flüssigkeit nur einen schwachen Stich in's Grüne. Der niedergeschlagene Farbstoff löst sich nach dem Auswaschen und Trocknen in Salpetersäure mit rother Farbe, ohne Blau oder Violett dazwischen, auf, und die rothe Farbe geht bald in die gelbe über. Der durch Salzsäure bewirkte dunkelgrüne Niederschlag löst sich sehr leicht und mit grasgrüner Farbe sowohl in Ammoniak als Kali auf. Die Ursache der in der Galle oft vorgehenden Farbenveränderungen von Gelb in Braun und Grün, scheinen auf der Oxydation des Farbstoffs zu beruhen, wobei er von Gelb in Grün übergeht und dadurch in Alkali leichter löslich wird. Galle, mit einer Säure versetzt und in Berührung mit der Luft gelassen, wird nach einigen Tagen völlig grün. Gmelin vermischte Hundegalle, die gelbbraun ist, mit Salzsäure in einer an einem Ende zugeschmolzenen und über Quecksilber umgestürzten Glasröhre. Auf diese Weise vor dem Luftzutritte geschützt, blieb die Farbe des Gemisches unverändert; so wie aber Sauerstoffgas hinzugelassen wurde, färbte es sich grün, zuerst an der Berührungsfläche mit dem Gase und nachher durch und durch, indem die Galle dabei ihr halbes Volumen Sauerstoffgas absorbirte. Hieraus folgt also, dass entweder hier der gelbe von Gmelin untersuchte Stoff Biliverdin enthalten hatte, oder auch, dass dieses ein Product der Metamorphose des gelben Stoffs ist. Denn mit dem Biliverdin aus Ochsengalle kann weder diese Reaction noch die mit Salpetersäure hervorgerufen werden. Chlor bringt dasselbe Farbenspiel wie Salpetersäure hervor, jedoch weniger lebhaft; das Blau ist kaum merklich, sondern die Farbe geht gleich von Grün in Roth über, und ein Ueberschuss von Chlor zerstört die Farbe der Galle gänzlich und bleicht dieselbe unter Bildung einer weissen Trübung.

Nicht allein die Galle von fleischfressenden Säugethieren, sondern auch von Vögeln, Fischen und Amphibien, bringt mit Salpetersäure die erwähnte Farbenveränderung hervor, ungeachtet die ursprüngliche Farbennüance der Galle nicht allein bei verschiedenen Thierarten, sondern auch bei Individuen derselben Species ungleich ist. Die Hundegalle z. B. ist gelbbraun, kaum mit einem Stich in's Grüne, die Ochsengalle grün in's Bräunliche und die Galle der Vögel mehrentheils smaragdgelb.

Wenn man in Galle, nachdem man damit durch zugesetzte Salpetersäure eine gewisse Farbennüance erhalten hat, den zugesetzten Ueberschuss von Salpetersäure mit Alkali übersättigt, so verschwindet die Farbe und wird von grüner Galle braungelb, und von blauer oder violetter blass gelbgrün. Eine andere zugesetzte Säure stellt dann die verschwundene Farbennüance wieder her. Hundegalle, mit Salpetersäure in einem Glascylinder blau gemacht, mit Alkali übersättigt und dann, ohne Umrühren, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, zeigt das Farbenspiel des Regenbogens; zunächst über der farblosen Schwefelsäure liegt eine rosenrothe Schicht, darüber eine blaue, dann eine grüne und zuletzt eine grünlichgelbe.

7. *Bilifulvin* habe ich eine noch problematische, aus *bilis bubula spissata* erhaltene, krystallisirte, rothgelbe Substanz genannt, die ich noch nicht gehörig zu studiren Gelegenheit hatte. Nachdem die Alkohollösung der Galle mit Chlorbaryum ausgefällt worden, giebt eingetropftes Barytwasser einen neuen Niederschlag, der im ersten Augenblick braun ist, aber seine Farbe verändert und grün wird, worauf er braun und am Ende braungelb niederfällt. Wird er nun auf ein Filter genommen und gewaschen, zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser, so löst sich in diesem ein grosser Theil, und auf dem Filter bleibt Biliverdin-Baryt zurück.

Die durchgegangene Lösung, mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt einen dunklen graugrünen Niederschlag und wird rothgelb. Nun wird sie mit Bleiessig gefällt; aber sie kann nicht so ausgefällt werden, dass sie ganz ihre Farbe verliert. Wenn der Niederschlag zu Boden gesunken ist, zeigt er sich aus zweien gemischt, von welchen der eine rothgelb und schwer ist und zu unterst liegt. Oben darauf liegt ein nur gelblicher und leichterer Niederschlag, der jedoch nicht mit

Sicherheit mechanisch abzuscheiden ist. Wenn sie abfiltrirt, gewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, so bekommt man eine gelbe Lösung, die verdunstet ein rothbraunes Extract zurücklässt. Wird dieses in Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schiessen daraus zuerst kleine rothgelbe Krystalle an, um welche sich dann bei fortgesetzter Verdunstung ein braunrothes Extract bildet. Diese Krystalle sind es, die ich Bilifulvin genannt habe.

Der Niederschlag, welcher durch Bleizucker erhalten wird, enthält neben dem Biliverdin noch einen anderen Bestandtheil der Galle. Wird dieser Niederschlag mit kohlensaurem Natron gekocht, so bekommt man eine dunkelgrüne Lösung, die beim Erkalten gelatinirt. Kochend heiss kann sie von kohlensaurem Bleioxyd abfiltrirt werden. Die gelatinirte Masse, auf ein Filter gebracht, lässt eine dunkelgrüne Flüssigkeit durchgehen und die Gallert bleibt auf dem Papier zurück, ein wenig grün gefärbt. Beim Waschen fällt sie zusammen und löst sich etwas mit gelber Farbe auf. Dieses Waschwasser gelatinirt nach der Concentrirung in der Wärme und enthält also dieselbe Substanz. Nach dem Trocknen hat man eine blassgrüne, durchscheinende Haut auf dem Papier, die sich leicht ablösen lässt und blass grasgrün ist von einem Hinterhalt von Biliverdin. Sie löst sich in kochendem Wasser mit gelber Farbe und Zurücklassung von ein wenig grünem Fett. Aus dieser Lösung, mit Salzsäure vermischt, fällt vor dem Gelatiniren der aufgelöste Thierstoff in weissen Flocken, die nach dem Auswaschen weiss sind, mit einem Stich in's Grüne. Dieser Stoff, welcher so eigene charakteristische Eigenschaften zu haben scheint, ist nichts anderes als Margarinsäure, und der gelatinirende Körper ist das Bimargarat des Alkali's, entstanden durch das Unvermögen der Säure, mit kohlensaurem Alkali ein neutrales Salz zu geben. Der mit Säure ausgefällte gelatinöse Körper setzt, in wenig kochendem Alkohol gelöst, Krystalle von Margarinsäure ab.

8 und 9. *Fellansäure* und *Cholansäure* sind bereits beschrieben. Ob sie sich auch in frischer Galle finden, ist noch problematisch.

XV.

Vergleichende Untersuchung über umgeschmolzenen Gussstahl und Silberstahl.

Von

Dr. L. ELSNER.

Es hat der mit $^1/_{300}$ Silber legirte Stahl von Stodart und Faraday eine gewisse Berühmtheit erlangt. Seine ausgezeichnet guten Eigenschaften soll er dem geringen Antheil des mit ihm legirten Silbers verdanken. Es hat weder an Chemikern noch an Technikern gefehlt, die der Meinung waren, der genannte geringe Silberzusatz sei eben gerade nicht wesentlich zur Erzeugung eines recht guten Stahls. Unter diesen mögen die Worte des Hrn. Geheimen Ober-Berg-Raths Dr. Karsten hier ihren Platz finden. In seinem *Handbuche der Eisenhüttenkunde, 2te Aufl., 1828, Th. 4, S. 523* ff. sagt er über den mit anderen Metallen legirten Stahl, wie folgt: „Es dürfte sich indess in der Folge noch mehr ergeben, dass solche Legirungen nur in höchst seltenen Fällen die Eigenschaften eines an sich guten Stahls verbessern, einem schlechten Stahl aber niemals bessere Eigenschaften mittheilen können. In einzelnen wenigen Fällen mögen sie dazu dienen, einem harten, d. h. viel Kohle enthaltenden Stahl auf eine mechanische Weise eine etwas grössere Festigkeit zu geben. Ein viel besseres Mittel zu diesem Zweck wird das Ausglühen des Stahls in starker und anhaltender Glühhitze vor der weitern Bearbeitung sein."

Ferner ist eben so bekannt, dass schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts in England ein vortrefflicher Stahl durch blosses Umschmelzen ohne allen Metallzusatz erhalten wurde*). Nachstehende vergleichende Untersuchungen, mit umgeschmolzenem Gussstahl und Silberstahl angestellt, haben demnach den Zweck nachzuweisen, ob man in der That berechtigt sei, einen so auffallend grossen Unterschied rücksichtlich der Güte beider Stahlsorten anzunehmen. Zur Vergleichung beider Stahlsorten wurden $8\frac{1}{2}$ Loth in kleine Stücke zerschlagener Quadrat-Gussstahl, wie er, in kleine Stücke ausgereckt, im Handel vorkommt,

*) Handbuch der angewandten Chemie, von J. Dumas, übersetzt von F. Engelhardt, B. III. Art. *Stahl.*

mit $^1/_{500}$ reinem, zu Blech ausgewalztem und in Stückchen zerschnittenem Silber im bedeckten Charmottetiegel zwei Stunden lang im Gebläseofen mittelst Coaks erhitzt und dann im Tiegel bis zum Erkalten gelassen.

Die Masse war zu einem vollständigen Klumpen geflossen und zeigte auf ihrer Oberfläche das gestrickte Ansehen des Speiskobalts. Ganz auf dieselbe Weise wurden $8\frac{1}{2}$ Loth desselben Gussstahls für sich allein ohne Silberzusatz umgeschmolzen, und auch hierbei zeigte der völlig geflossene Klumpen auf seiner Oberfläche die Tendenz zu krystallisiren sehr deutlich.

Beide Sorten wurden nun ganz unter denselben Bedingungen, nachdem sie vor der Schmiedeesse zu dünnen Stäbchen ausgestreckt worden waren, gehärtet. Bevor ich die vergleichende Uebersicht der Eigenschaften beider Stahlsorten angebe, bemerke ich noch, dass, um den Stahl auf seinen geringen Gehalt an Silber zu prüfen, ich etwa 3 Grammen des Stahls in reiner Salpetersäure auflöste, welches schon bei der gewöhnlichen Temperatur sehr bald stattfand. Die Auflösung mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt und die stark ammoniakalische Flüssigkeit von dem niedergefallenen Eisenoxyde abfiltrirt, gab, mit Salzsäure versetzt, eine weisse molkige Trübung, die sich durch Schütteln wieder auflöste und nach genauer Sättigung des Aetzammoniaks bleibend erschien.

Bei einer sorgfältigen und öfter wiederholten Vergleichung des Aggregatzustandes der 3 Stahlsorten unter einander, nämlich des gewöhnlichen Quadrat-Gussstahls, des umgeschmolzenen Gussstahls und des Silberstahls, ergab sich Folgendes.

Ungehärteter Gussstahl zeigte eine graue in's Weisse gehende Farbe, sein Gefüge war feinkörnig, allein bei recht genauer Vergleichung mit dem umgeschmolzenen Gussstahl und dem Silberstahl zeigte sich der Aggregatzustand weniger feinkörnig als bei den letztgenannten; auch die Farbe der letztern war mehr weiss in's Graue übergehend. Beide zeigten ausserdem einen sehr milden Glanz auf ihren frischen Bruchflächen. Eben so verhielt es sich auch mit dem Aggregatzustande der 3 gehärteten Stahlsorten; bei dem umgeschmolzenen Gussstahl und dem Silberstahl war, auch durch die Loupe betrachtet, durchaus nur eine ganz gleichförmige Bruchfläche zu bemerken, der Bruch war ein völlig dichter; beim gehärteten, nicht

umgeschmolzenen Stahl war dagegen doch, wenn auch fast verschwindend, noch ein sehr feinkörniger Aggregatzustand zu bemerken. Beide Stahlsorten, der umgeschmolzene sowohl als der Silberstahl, zeigten auch, sowohl die ungehärteten als die gehärteten Proben, unter einander verglichen, ganz gleiche Härte. — Die ungehärteten Proben beider Sorten ritzten nämlich Flussspath, die gehärteten Proben ritzten tief in Glas, ja sie ritzten noch Feldspath. Das vergleichende Resultat der spec. Gewichts-Bestimmung der drei Stahlsorten unter einander bei 11° C. war nachstehendes:

1. Ungehärteter Gussstahl	7,9288
Gehärteter Gussstahl	7,6578.
2. Ungehärteter umgeschmolzener Gussstahl	8,0923
Gehärteter - -	7,7647.
3. Silberstahl, ungehärtet	8,0227
- gehärtet	7,9024.

Es ergiebt sich hiernach, dass die Dichtigkeit des umgeschmolzenen Gussstahls sowohl als die des Silberstahls etwas grösser ist, als die des Gussstahls, der zur Darstellung beider verwandt worden war; eben so, dass die Dichtigkeit der gehärteten Stahlsorten eine etwas geringere ist als die der ungehärteten, eine Thatsache, die schon von Lewis, Faraday und Anderen nachgewiesen ist, aber doch wohl verdient bei diesen Versuchen hervorgehoben zu werden. Mein Freund, Hr. Th. Böttger, der eine grosse Reihe von Kohlenstoff-Analysen der verschiedenen Stahl- und Eisensorten anzustellen Gelegenheit hatte, bestimmte nach der von Berzelius in neuerer Zeit angegebenen Methode (s. Poggendorf's *Annalen Bd. XLVI, S. 42*) durch Kupferchlorid den Kohlenstoffgehalt der beiden Stahlsorten, nämlich des gehärteten umgeschmolzenen Gussstahls und des gehärteten Silberstahls, und fand folgendes Resultat. Der umgeschmolzene Gussstahl gab einen Kohlenstoffgehalt von 1,5776 %, der Silberstahl von 1,6592 %, der Gussstahl, welcher zur Darstellung beider Sorten Stahls gedient hatte, gab einen Kohlenstoffgehalt von 1,75801 %. — Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich demnach, dass umgeschmolzener Gussstahl und Silberstahl, beide aus einem und demselben Gussstahl bereitet, in ihren physikalischen Eigenschaften sowohl als in ihrer chemischen Zusammensetzung so gut wie völlig gleich

sich verhalten und übereinstimmen, wodurch sowohl die Ansicht des Hrn. Geheimen Ober-Bergraths Dr. Karsten über diese Stahlsorten, wie ich solche oben angeführt habe, als auch die längst bekannte Erfahrung, dass der Gussstahl durch blosses Umschmelzen ohne allen Metallzusatz bedeutend an Güte gewinne, als begründet erscheint. Diesem meinen erhaltenen Resultat hat Hr. Schauer, Lehrer in der Werkstatt des Königl. Gewerbinstituts, der durch längern Aufenthalt in England Gelegenheit hatte, sich über die Verfertigung der verschiedenen Stahlsorten in Kenntniss zu setzen, die Güte, nachstehende Bemerkungen beizufügen.

Nachschrift des Hrn. Schauer.

Ueber die Anwendung des Silberstahls in der Technik lässt sich im Allgemeinen wenig sagen, da derselbe seither als Rarität gehalten wurde. Er fand in dieser Beschränktheit, da er käuflich fast gar nicht zu haben war, noch am meisten bei den Graveurs und Kupferstechern Anwendung, besonders bei letztern dann, wenn sie in Stahlplatten arbeiteten, und bei solcher Gelegenheit lässt sich auch fast einzig bestimmen, ob das Material, welches zur Verarbeitung (in diesem Falle zu Grabsticheln) verwendet wurde, schlecht oder gut war. In vielen Fällen soll der Silberstahl wesentlich besser als gewöhnlicher englischer Gussstahl sich gehalten haben, wenn es gleich Thatsache ist, dass man zuweilen auch Stahlwerkzeuge hatte, die den aus Silberstahl gefertigten und unter gleichen Umständen angewendeten gar nicht nachstanden.

Meine vieljährige technische Erfahrung und mein diesem Gegenstand geschenktes Interesse bestimmen mich jedoch, die Legirung von Silber, Nickel etc. mit Stahl, zur Erzeugung eines *bessern* Stahls, als gar nicht unbedingt nothwendig zu betrachten; dagegen nehme ich an, dass durch die zur Legirung nothwendig stattfindende Umschmelzung der Stahlmasse eine dichtere Masse entsteht, welche einen andern Aggregatzustand besitzt, und dass in diesem der wirkliche Grund der bessern Eigenschaften der umgeschmolzenen Masse oder des erzeugten Silberstahls liegt. Auf rein mechanischem Wege lässt sich diese Erscheinung der Masse auch noch durch die Vergleichung erweisen, welche sich so vielfach durch die Gegenstände darbietet,

umgeschmolzenen Stahl war dagegen doch, wenn auch fast verschwindend, noch ein sehr feinkörniger Aggregatzustand zu bemerken. Beide Stahlsorten, der umgeschmolzene sowohl als der Silberstahl, zeigten auch, sowohl die ungehärteten als die gehärteten Proben, unter einander verglichen, ganz gleiche Härte. — Die ungehärteten Proben beider Sorten ritzten nämlich Flussspath, die gehärteten Proben ritzten tief in Glas, ja sie ritzten noch Feldspath. Das vergleichende Resultat der spec. Gewichts-Bestimmung der drei Stahlsorten unter einander bei 11° C. war nachstehendes:

1.	Ungehärteter Gussstahl	7,9288
	Gehärteter Gussstahl	7,6578.
2.	Ungehärteter umgeschmolzener Gussstahl	8,0923
	Gehärteter - -	7,7647.
3.	Silberstahl, ungehärtet	8,0227
	- gehärtet	7,9024.

Es ergiebt sich hiernach, dass die Dichtigkeit des umgeschmolzenen Gussstahls sowohl als die des Silberstahls etwas grösser ist, als die des Gussstahls, der zur Darstellung beider verwandt worden war; eben so, dass die Dichtigkeit der gehärteten Stahlsorten eine etwas geringere ist als die der ungehärteten, eine Thatsache, die schon von Lewis, Faraday und Anderen nachgewiesen ist, aber doch wohl verdient bei diesen Versuchen hervorgehoben zu werden. Mein Freund, Hr. Th. Böttger, der eine grosse Reihe von Kohlenstoff-Analysen der verschiedenen Stahl- und Eisensorten anzustellen Gelegenheit hatte, bestimmte nach der von Berzelius in neuerer Zeit angegebenen Methode (s. Poggendorf's *Annalen Bd. XLVI, S. 42*) durch Kupferchlorid den Kohlenstoffgehalt der beiden Stahlsorten, nämlich des gehärteten umgeschmolzenen Gussstahls und des gehärteten Silberstahls, und fand folgendes Resultat. Der umgeschmolzene Gussstahl gab einen Kohlenstoffgehalt von 1,5776 %, der Silberstahl von 1,6592 %, der Gussstahl, welcher zur Darstellung beider Sorten Stahls gedient hatte, gab einen Kohlenstoffgehalt von 1,75801 %. — Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich demnach, dass umgeschmolzener Gussstahl und Silberstahl, beide aus einem und demselben Gussstahl bereitet, in ihren physikalischen Eigenschaften sowohl als in ihrer chemischen Zusammensetzung so gut wie völlig gleich

sich verhalten und übereinstimmen, wodurch sowohl die Ansicht des Hrn. Geheimen Ober-Bergraths Dr. Karsten über diese Stahlsorten, wie ich solche oben angeführt habe, als auch die längst bekannte Erfahrung, dass der Gussstahl durch blosses Umschmelzen ohne allen Metallzusatz bedeutend an Güte gewinne, als begründet erscheint. Diesem meinen erhaltenen Resultat hat Hr. Schauer, Lehrer in der Werkstatt des Königl. Gewerbinstituts, der durch längern Aufenthalt in England Gelegenheit hatte, sich über die Verfertigung der verschiedenen Stahlsorten in Kenntniss zu setzen, die Güte, nachstehende Bemerkungen beizufügen.

Nachschrift des Hrn. Schauer.

Ueber die Anwendung des Silberstahls in der Technik lässt sich im Allgemeinen wenig sagen, da derselbe seither als Rarität gehalten wurde. Er fand in dieser Beschränktheit, da er käuflich fast gar nicht zu haben war, noch am meisten bei den Graveurs und Kupferstechern Anwendung, besonders bei letztern dann, wenn sie in Stahlplatten arbeiteten, und bei solcher Gelegenheit lässt sich auch fast einzig bestimmen, ob das Material, welches zur Verarbeitung (in diesem Falle zu Grabsticheln) verwendet wurde, schlecht oder gut war. In vielen Fällen soll der Silberstahl wesentlich besser als gewöhnlicher englischer Gussstahl sich gehalten haben, wenn es gleich Thatsache ist, dass man zuweilen auch Stahlwerkzeuge hatte, die den aus Silberstahl gefertigten und unter gleichen Umständen angewendeten gar nicht nachstanden.

Meine vieljährige technische Erfahrung und mein diesem Gegenstand geschenktes Interesse bestimmen mich jedoch, die Legirung von Silber, Nickel etc. mit Stahl, zur Erzeugung eines *bessern* Stahls, als gar nicht unbedingt nothwendig zu betrachten; dagegen nehme ich an, dass durch die zur Legirung nothwendig stattfindende Umschmelzung der Stahlmasse eine dichtere Masse entsteht, welche einen andern Aggregatzustand besitzt, und dass in diesem der wirkliche Grund der bessern Eigenschaften der umgeschmolzenen Masse oder des erzeugten Silberstahls liegt. Auf rein mechanischem Wege lässt sich diese Erscheinung der Masse auch noch durch die Vergleichung erweisen, welche sich so vielfach durch die Gegenstände darbietet,

die aus Stahl von gleicher Qualität oder aus einem Stück, nur in verschiedenen Stärkedimensionen gearbeitet, angefertigt werden. Jeder aufmerksame Stahlarbeiter weiss, dass z. B. Gussstahl von 1 □Zoll im Querschnitt, gehärtet, nicht die Elasticität bei der grössten Härte besitzt, auch nicht ein so feines Korn im Bruche zeigt, als solcher, welcher von demselben Stück vorsichtig so dünn ausgestreckt wird, dass er etwa $\frac{1}{8}$ □Zoll im Querschnitt misst, eine Erscheinung, welche alle Stahlsorten ohne Ausnahme darbieten. Gleichwohl lässt sich für diese auffallende Erscheinung nur annehmen, dass diess in der damit nothwendig gleichzeitig stattfindenden Veränderung des Aggregatzustandes seinen Grund findet.

Wenn diese meine Ansicht nicht schon überdiess durch vorangegangene wissenschaftliche Untersuchungen geachteter Männer unterstützt würde, so möchte nur noch hier die mündliche Mittheilung des Hrn. Stubs in Warrington, welcher selbst sehr guten, sogar ausgezeichneten Stahl auf seinen Stahlwerken in Rotherham fertigt, anzuführen sein, der sich dahin ausspricht, dass er die Verbindung des Silbers und Stahls zur Erzeugung eines bessern als des guten Gussstahles nicht für eine Bedingung halte, und dass man bei der Convertirung des Eisens durch Behandlung mit Charcoals, gemischt mit einem Antheil thierischer Kohle (welche letztere bei der gewöhnlichen Bereitung des Stahls nicht mit in Anwendung kommt), ein Fabricat erhalte, das in Hinsicht der Feinheit und Härte nichts zu wünschen übrig lasse, das aber bei der Anfertigung eine vorsichtige Behandlung erfordere, nicht in grossen Massen darzustellen sei, zu dem gewöhnlichen Gebrauch zu kostspielig werde und nur einem vorsichtigen Arbeiter zur Verarbeitung übergeben werden könne.

Schliesslich bemerke ich, dass es eben so interessant als wünschenswerth sein würde, Gussstahl auf dem bekannten Wege durch Behandlung mit Charcoals, aber in Verbindung mit thierischer Kohle, wenn gleich nur in kleinen Quantitäten, zu bereiten und die Resultate dem betreffenden Publicum zu übergeben.

XVI.

Ueber das Verfahren zu Unterscheidung des Arsens vom Antimon bei der Marsh'schen Methode und die Auffindung von Metallverbindungen in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten.

Von

Dr. L. ELSNER.

Ich habe im vorigen Jahre eine Methode bekannt gemacht, nach welcher es sehr leicht ist, geringe Mengen von Metallverbindungen in Milch, Milch-Caffee und Chocolade sicher nachzuweisen. Eine eben so sicher zum Ziele führende Methode ist nachstehende, wenn nämlich Metallverbindungen in sehr dunkel gefärbten extractivstoffhaltigen Flüssigkeiten aufzusuchen sind.

Zu diesem Zweck machte ich mir eine sehr concentrirte, völlig undurchsichtige dunkelbraune Lösung von Süssholzextract in Wasser, setzte zu dieser Flüssigkeit ein gleiches Maass Milch hinzu, säuerte mit etwas Essigsäure an und erwärmte, wodurch zwar die über dem käsigen Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig klar und durchsichtig wurde, allein sich noch braun gefärbt zeigte. Ein wiederholter Zusatz von Milch und Säure zu der vom Käse abfiltrirten Flüssigkeit brachte keine weitere Entfärbung hervor; eben so verhielt es sich, als ausgeglühte Kohle mit der zwar klaren, aber doch noch braun gefärbten Flüssigkeit mehrere Stunden lang bei Digestionswärme in Berührung gelassen wurde.

Beide Mittel, die Flüssigkeit zu entfärben, gaben demnach kein günstiges Resultat; dagegen führte nachstehende Methode leicht und sicher zu dem gewünschten Ziel. Es ist bekannt, dass Hr. Prof. H. Wackenroder schon vor mehreren Jahren in Brandes's *Archiv Bd. 39, S. 17—35* und dann im *pharmaceutischen Centralblatt 1831, S. 801* eine Methode veröffentlichte, vermittelst welcher sämmtliche Metalle, mit einziger Ausnahme des Silbers, sie mögen an Sauerstoff, Chlor oder Schwefel gebunden sein, in thierischen Substanzen ausgemittelt werden können. Es ist dieses nämlich die gleichzeitige Anwendung des Chlorkalks mit Salzsäure. Diese Methode ist es,

die ich zur Entfärbung der trübsten Extractauflösungen angewandt habe und welche ein Resultat liefert, das nichts mehr zu wünschen übrig lässt. Man hat nur nöthig, die Extractlösung in einem Becherglase mit etwas Chlorkalk und reiner Salzsäure zu versetzen und, mit einer Glasplatte bedeckt, in ein Sandbad zu stellen; nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit völlig entfärbt und geht wasserklar durch das Filter. Das Filtrat dampft man ein, bis alles freie Chlor entwichen ist, verdünnt mit destillirtem Wasser und reagirt nun mit Schwefelwasserstoffgas nach den bekannten Gesetzen auf einen möglichen Metallgehalt. War Silbersalz in der Extractlösung gewesen, so findet sich solches als Hornsilber auf dem Filter und kann auf die bekannte Weise leicht nachgewiesen werden. Der gewöhnliche, vorher aber auf seinen Metallgehalt geprüfte Chlorkalk ist vollkommen zu dem Versuch brauchbar. Ich habe mich durch mehrere Versuche von der Vorzüglichkeit dieser Methode überzeugt und es ist leicht, kleine Mengen von Metallverbindungen auf diese Weise in den dunkelsten Extractlösungen darzuthun. Will man nicht Salzsäure nehmen, so gelingt der Versuch auch, wenn man concentrirten Essig statt jener anwendet. — Bei diesen Versuchen nahm ich zugleich die Prüfung der im vorigen Jahre von Marsh angegebenen Methode der Unterscheidung des Arsen vom Antimon *) mit auf und fand seine Angabe völlig bestätigt. Ich entwickelte nämlich aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoffgas, brannte das Gas an, prüfte es nach der bekannten Weise durch eine gerade über die Spitze des Flammenkegels gehaltene reine Porcellanplatte auf Arsen, fand es aber völlig frei davon. Nun wurden sehr kleine Mengen von arseniger Säure und in einem andern Versuche reines, zu diesem Behufe besonders dargestelltes Schwefelarsen (welches ich vorher in Aetzkali löste und dann in die Entwickelungsflasche schüttete), mit demselben reinen Zink, der reinen Schwefelsäure und Wasser auf die bekannte Weise in Berührung gebracht. Sogleich zeigte sich in beiden Fällen sehr deutlich und unverkennbar der knoblauchartige Geruch des Arsens, und das angezündete Gas brannte mit weisser Farbe. Als nun gerade über die Spitze des Flammenkegels eine reine weisse

*) Diess Journal Bd. XVIII. S. 445.

Porcellanplatte gehalten wurde, so zeigte sich sehr bald in beiden Versuchen, besonders unter der Loupe, deutlich der metallglänzende, regenbogenfarbig angelaufene Arsenspiegel, welcher sich leicht durch die Löthrohrflamme verflüchtigen liess. Um nun die oben citirte Angabe von Marsh zu prüfen, entwickelte ich in dem einen Falle auf die bekannte Weise aus etwas Brechweinsteinlösung Antimonwasserstoffgas und bei einem andern Versuche Arsenwasserstoffgas; über die Spitze des Flammenkegels des entzündeten Arsenwasserstoffgases wurde eine Porcellanplatte gehalten, die mit einigen Tropfen destillirten Wassers befeuchtet worden war, so dass die Spitze der Flamme gerade unter den benetzten Stellen der Platte sich befand. Nach sehr kurzer Zeit wurde die Platte aus der Flamme entfernt und, nachdem einige Tropfen destillirtes Wasser auf die Platte gebracht worden waren, mittelst salpetersaurer Silberlösung und Aetzammoniak die sehr deutlich hervortretende Bildung des gelben arsenigsauren Silberoxyds beobachtet. Die weisse Farbe des Porcellans ist vorzugsweise hierbei geeignet, die leiseste gelbe Trübung sogleich kenntlich zu machen. Die Anwendung der beiden Reagentien geschieht auf die Weise am sichersten, dass man durch ein Glasstäbchen einen Tropfen der Silberlösung auf die Platte bringt und eben so mit der Aetzammoniak-Flüssigkeit verfährt. Bei grösseren Mengen von Arsen befeuchtet man ein gewöhnliches Reagensglas, dessen Boden ausgestossen ist, inwendig mit destillirtem Wasser und hält es so eingerichtet vertical über die brennende Gasflamme. Mit der so erhaltenen wässrigen Lösung von arseniger Säure lassen sich nun alle Reagenz-Versuche leicht anstellen. Als das Antimonwasserstoffgas ganz denselben eben angegebenen Prüfungen unter den nämlichen Umständen unterworfen wurde, ergab sich mittelst der angegebenen Reagentien durchaus keine Veränderung. Es bestätigt sich demnach völlig die von Marsh angegebene Methode zur Unterscheidung des Arsen vom Antimon. Man hat daher bei Untersuchungsfällen zuerst das gewöhnliche Verfahren der Prüfung auf Arsen anzuwenden und bei einem zweiten Versuch die so eben angegebene Unterscheidungsprobe, um sicher zu sein, ob man es mit Arsen oder Antimon zu thun habe.

XVII.

Nachschrift zu der im 8ten Hefte (Bd. XIX, 469) mitgetheilten Abhandlung: „Beiträge zur mineralog. Kenntniss des Teutoburger Waldes etc.“

Von

R. und W. BRANDES. *)

Die in der Ueberschrift erwähnte Abhandlung war bereits der Redaction dieser Zeitschrift übersandt, als wir das 1. u. 2te Heft dieses Jahrgangs vom *Journal für präkt. Chemie* erhielten, in welchen beiden Heften wir zu unserm grossen Vergnügen einer Arbeit von gleichem Zweck begegneten, nämlich der Abhandlung des Freiherrn v. Bibra über das fränkische Keupergebirge, in welcher Abhandlung auch eine Reihe der Gesteine dieser Gebirgsformation chemisch untersucht worden ist, was der Zweck unserer Arbeit ebenfalls war über das gleichnamige Gebirge unserer Gegend. Eine frühere Arbeit von uns über einen verwandten Gegenstand, den Thonkieselstein, und unsere Untersuchungen in dem in unserer Abhandlung aufgeführten Werke über Meinberg scheint Hr. v. Bibra nicht gekannt zu haben. Es würden ihm dadurch vielleicht einige interessante Parallelisirungen vorgekommen sein. Wir haben die Abhandlung des Hrn. v. Bibra mit Interesse gelesen und halten es für die Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Gebirgsgesteine für nicht überflüssig, unsere früheren Untersuchungen hiermit in Beziehung zu bringen.

Dass die bunten Mergel des Keupers im Gehalt an kohlensaurem Kalk sehr verschieden sind, ist bekannt. Die Versuche des Hrn. v. Bibra über mehrere dieser Mergelarten im fränkischen Keupergebirge geben dazu einen Beleg; unsere früheren Versuche über Mergel des Wesergebirges nicht minder. Es enthält in 100 Th. z. B. der Mergel vom Biereuberge bei Salzuffeln aus der Grube an der nördlichen Seite:

---

*) Die genannte Abhandlung war bereits abgedruckt, als wir diese Nachschrift erhielten, welche bestimmt war, der Abhandlung selbst unmittelbar zu folgen. D. Red.

Kohlensauren Kalk	33,75
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,75
Kieselerde	47,50
Eisenoxyd	6,00
Alaunerde	5,00
Wasser	6,00
	99,00.

Der Mergel vom höchsten Puncte in derselben Grube:

Kohlensauren Kalk	37,5
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,8
Kieselerde	47,5
Eisenoxyd	4,0
Alaunerde	4,5
Wasser	5,0
	99,3.

Der Mergel am nordöstlichen Abhange des Bierenberges:

Kohlensauren Kalk	37,5
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,5
Kieselerde	28,0
Alaunerde	23,0
Eisenoxyd	4,0
Wasser	6,0
	99,0.

Der dichte rothe Mergel von Falkenhagen enthält:

Kohlensauren Kalk	22,26
Phosphorsauren Kalk	Spuren
Kohlensaure Bittererde	0,40
Kieselerde	43,25
Alaunerde	17,50
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	12,20
Wasser	4,00
	99,61.

Die Untersuchung der Keupermergel vom Bisterberge bei Lemgo, von zwei verschiedenen Stellen, ergab deren Zusammensetzung zu:

Kohlensaurem Kalk	18,4	19,7
Kieselerde	59,0	58,0
Thonerde und Eisenoxyd	15,6	16,4
Kohlensaurer Bittererde	Spuren	Spuren
Wasser	6,5	5,5
	99,5	99,6.

Dagegen besteht der Mergel vom Biberge, ebenfalls bei Lemgo, in 100 Th. aus:

Kohlensaurem Kalk	75,1
Kieselerde	15,2
Eisenoxyd und Thonerde	6,2
Kohlensaurer Bittererde	0,8
Wasser	2,5
	99,8.

In diesen Mergeln treten häufig ausgezeichnete nierenförmige Concretionen auf, die oft zu wulstigen und knolligen Massen übergehen, so am Obernberge bei Salzuffeln, in den Mergeln bei Blomberg und bei Celle und Schieder. In den vier letztern Arten ist meist eine grünlichgraue oder chocoladenfarbene Masse mit spathigem Kalkstein innig verbunden und mit Quarz durchsetzt. Die Substanz, welche das Bindemittel dieser Masse ausmacht, enthält in 100 Th.:

Kohlensauren Kalk	21,75
Kohlensaure Bittererde	0,40
Phosphorsauren Kalk	0,15
Alaunerde	14,75
Eisenoxyd	5,25
Kieselerde	52,21
Wasser	5,20
	99,71.

Die innere Substanz der Nieren besteht theils aus ausgeschiedenem Kalkspath und Quarzkrystallen, theils auch aus einer harten dichten Masse, die wesentlich ein Gemenge von Quarz und Kalkspath ist; die Analyse dieser Masse dürfte den Beweis dafür liefern. Eine solche Masse bestand nämlich in 100 Theilen aus:

Kohlensaurem Kalk	42,80
Schwefelsaurem Kalk	0,75
Phosphorsaurem Kalk	0,30
Kohlensaurer Bittererde	0,30
Alaunerde	3,45
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	0,50
Kieselerde	48,50
Wasser	3,00
	99,60.

In allen unsern Mergeln sind wohl Spuren von phosphorsaurem Kalk anzunehmen, wir haben fast immer solche angetroffen.

Diejenige Gruppe der Keuperformation, welche in unserm Gebirge unter dem Namen der *Thonquarze* oder des *Thonkieselsteins* unterschieden wird und worüber wir auch in Poggendorf's *Annalen* unsere Bemerkungen mittheilten, scheint in den fränkischen Keupern nicht entwickelt zu sein. Hr. v. Bibra gedenkt derselben nicht. Dagegen ist die Kohle, welche dort so häufig vorkommt, in unsern Mergeln nur in einzelnen Nestern und selten vorhanden.

Mit grossem Interesse haben wir die Beobachtungen des Hrn. v. Bibra über die Dolomite dieser Formation verfolgt, die er eben wie wir auch der chemischen Analyse unterworfen hat. Was die in unserer Keuperformation vorkommenden Dolomite dieser Art betrifft, so ist es schwer zu bestimmen, ob man sie zu den ältern Keuperlagern oder zu den jüngsten Muschelkalklagern zählen soll. Puncte, die ein unzweifelhaftes Resultat hierüber offenbaren könnten, haben wir nicht angetroffen. In dem fränkischen Keupergebirge treten nun entschieden Dolomite auf, die Hr. v. Bibra ausführlich beschreibt, so den Keuperdolomit von Schwebheim. Dieses Gestein ist mit so vielen Höhlungen versehen, dass es auch den Namen *poröser Dolomit* führt. Diese Eigenschaft kommt unsern Dolomitmergeln nicht zu; sie sind vielmehr hart und werden nur durch die in unserer Abhandlung hervorgehobene Ocherbildung porös, sonst bildet dieser Dolomitmergel in der Regel dichte feste quaderähnliche Bänke.

Die Verbreitung der dolomitartigen Schichten ist im fränkischen

kischen Keupergebirge ziemlich bedeutend, sie finden sich bis gegen das Steigerwaldgebirge und bis gegen Würzburg; es ist Hrn. v. Bibra wahrscheinlich, dass dort die Schichten schon den oberen Muschelkalkmergeln sich nähern und allmählig in selbige übergehen. Wo die Lagerungsverhältnisse in der Art sichtbar waren, dass man das Liegende des Gesteins wahrnehmen konnte, wurde stets Muschelkalk oder dessen oberer Mergel als dasselbe befunden. Dieses Vorkommen scheint eine Analogie dieser unteren Dolomitschichten, namentlich von Schwebheim, mit unsern Dolomitmergeln anzuzeigen, nur dass diese, wie es scheint, eine bedeutend mächtigere Ablagerung bilden als die von Schwebheim. Auch die Vergleichung der chemischen Beschaffenheit dieser Dolomite ist von vielfachem Interesse. Auffallend ist in der chemischen Zusammensetzung unserer dolomitischen Massen der Dolomitmergel, die grosse Menge kohlensaures Eisenoxydul, welche sie enthalten und die in dem Gestein von Hollenhagen fast 17 % beträgt, in dem von Talle über 22 %, in dem von Ludenhausen 10, in dem von Langenholzhausen 17 %. Das kohlensaure Eisenoxydul vertritt hier offenbar die Stelle der kohlensauren Magnesia; in den Dolomiten der fränkischen Keuperformation scheint das kohlensaure Eisenoxydul nicht vorzukommen, sie enthalten nach Hrn. von Bibra Eisenoxyd; sollte etwas davon auch als kohlensaures Eisenoxydul in dem Gestein enthalten sein, so ist es doch nur ein kleiner Theil, der in keinem Verhältniss steht zu der grossen Menge dieses Bestandtheils in den Dolomitmergeln unserer Formation, indess fand bei der Analyse des Kalks aus den oberen Lagern des Muschelkalks Hr. v. Bibra 11 % Eisenoxyd, und auch in einigen der Dolomite führt er 12 und 13 % Eisenoxyd auf. Es wäre möglich, dass dieses zum Theil kohlensaures Eisenoxydul wäre, und dann wäre der Unterschied jener Dolomite von den unsrigen in dieser Beziehung gehoben.

XVIII.

Ueber die chemische Wärmeentwickelung.

Von

HESS.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Petersburg, den 25. April 1840.

Ich hatte, wie Sie sich erinnern werden, das Resultat einiger Versuche bekannt gemacht, aus denen folgt: *dass, wenn zwei Stoffe sich in mehreren Verhältnissen verbinden, die Mengen der zwischen jeder Verbindung entbundenen Wärme in einfachen Verhältnissen zu einander stehen; sie sind Multipla.* Ich prüfte dieses Resultat, welches ich für den Ausdruck eines ganz allgemeinen Gesetzes ansehe, durch eine andere Methode und fand, was Sie aus Folgendem ersehen werden. Die Formeln der ersten Columne zeigen die Zusammensetzung der Säure an, die der zweiten Columne die Menge des hinzugefügten Wassers; die dritte Columne zeigt, wie viel Theile Wasser (1 Theil $\ddot{S}$ als Einheit genommen) durch die Verbindung um 1° C. erwärmt worden.

		Multipla.	
$\ddot{S}$	$+ \dot{H}$	310,4	8
$\dot{H}\,\ddot{S}$	$+ \dot{H}$	77,86	2
$\dot{H}_2\ddot{S}$	$+ \dot{H}$	38,9	1
$\dot{H}_3\ddot{S}$	$+ \dot{H}_3$	38,9	1
$\dot{H}_6\ddot{S}$	$+ \dot{H}_4$	38,9	1
		504,96.	

Verfährt man also wie bei meinen früheren Versuchen und mischt jedesmal die Säure von der durch die Formel angegebenen Zusammensetzung mit einem Ueberschuss von Wasser, um alle Wärme zu entwickeln, so erhält man die Zahlen wie folgt:

		Multipla.	Unterschied.
$\ddot{S}$	504,96	26 oder 13	8
$\dot{H}\ddot{S}$	194,56	10	5
			2
$\dot{H}_2\ddot{S}$	116,70	6	3
			1
$\dot{H}_3\ddot{S}$	77,8	4	2
			1
$\dot{H}_6\ddot{S}$	38,9	2	1

Diese Resultate, bei denen ich glaube, alles, was von Einfluss sein könnte, berücksichtigt zu haben, lassen über das Gesetz keinen Zweifel obwalten. Man kann nur fragen, ob diese Zahlen absolute sind? Dafür glaube ich sie nicht ausgeben zu können. Die absolute Bestimmung muss ich später besonders vornehmen; für den Augenblick schien es mir hinreichend, der Wahrheit nahe genug zu kommen, um weitere Untersuchungen in ihrem wahren Lichte beurtheilen zu können. Diese ergaben ein zweites Gesetz, welches folgendermaassen lautet:

Kommt eine chemische Verbindung zu Stande, so ist die Menge der dabei frei gewordenen Wärme immer constant, die Verbindung mag unmittelbar vor sich gehen oder mittelbar, auf Umwegen und in verschiedenen Zeiträumen.

Als Beleg will ich die Verbindungen der Schwefelsäure mit einigen Basen anführen. Wenn man nämlich Schwefelsäure von verschiedener Verdünnung mit einigen Basen sättigt, so erhält man für jede dieser Säuren verschiedene Wärmeentwickelungen, je verdünnter die Säure, desto geringer die Wärmeentwickelung. Wenn man nun zu der so erhaltenen Zahl diejenige Menge Wärme hinzu addirt, welche früher bei der Verbindung der Säure mit Wasser entbunden worden ist, so erhält man eine constante Zahl.

Säure.	Wärme, entbunden durch Ammoniak,	durch Wasser.	Summe.
$\dot{H}\ddot{S}$	595,8		595,8
$\dot{H}_2\ddot{S}$	518,9	77,8	596,7
$\dot{H}_3\ddot{S}$	480,5	116,7	597,2
$\dot{H}_6\ddot{S}$	446,2	155,6	601,8
		Mittel	598,9.

Sie sehen, dass diese Zahlen jetzt schon eben so genau übereinstimmen, als man es bei der Analyse wägbarer Stoffe gewohnt ist, und es ist kein Zweifel, dass man bald eine grössere Genauigkeit erreichen wird, wenn erst die störenden Einflüsse alle besser ermittelt sein werden. Ich muss aber wenigstens noch ein Beispiel anführen und will die Versuche mit Kali nehmen, die mir mehr Mühe als andere gemacht haben.

Säure.	Wärme, entbunden durch Kali	durch Wasser.	Summe.
$\dot{H}\,\ddot{S}$	597,2		597,2
$\dot{H}_2\ddot{S}$	527,1	77,7	604,0
$\dot{H}_3\ddot{S}$	483,4	116,7	600,1
$\dot{H}_6\ddot{S}$	445,4	155,6	601,8.
		Mittel	601.

Ganz ähnliche Resultate sind auch erhalten worden für Natron und Kalk, so dass alle diese Basen mit Schwefelsäure dieselbe Menge Wärme entwickeln. Das Nähere über diese Versuche werden Sie aus der Abhandlung selbst ersehen; sie ist bereits unter der Presse. – Ehe ich schliesse, sei es mir erlaubt, auf einige Folgerungen aufmerksam zu machen, welche aus der Anwendung beider eben aufgestellten Gesetze fliessen.

Die ausgezeichneten Naturforscher, welche sich bis jetzt mit Maassbestimmung der entwickelten Wärme beschäftigt haben, sind zu keinem Gesetze gelangt, ich glaube einzig und allein, weil sie das lebhafteste Phänomen, nämlich die Verbrennung, zum Ausgangspuncte wählten. Sie konnten also nicht auf so mannigfaltige Proportionen kommen und hatten überdiess mit Versuchen zu thun, wo genaue Resultate so schwer zu erlangen sind. Wenden wir aber das erste Gesetz der Multipla-Wärmeproportion auf die von Dulong erhaltenen Zahlen an, so finden Sie durch eine ganz einfache Berechnung, dass bei der Verbrennung des Kohlenstoffes die Wärmemenge, welche das erste Atom Sauerstoff entwickelt, sich zur Wärmemenge, welche das zweite Atom entwickelt, wie 3 : 2 verhält. Sie sehen also gleich ein, dass, wenn im Hohofenprocess 2 Atome Sauerstoff aus der Luft sich mit 2 Atomen Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas verbinden, 6 Wärme entwickelt wird. Würden sie aber statt dessen ein Atom Kohlensäure bilden, so wäre die

entwickelte Wärme nur 5. Ein ähnliches Verhalten folgt aus Dulong's Versuchen auch für das Kupferoxydul und für das Kupferoxyd. Man kann mit Recht die Frage aufwerfen, wenn Eisenoxyd mit Kohlenstoff gemengt ist, warum brennt es nicht fort, wenn es erst an einer Stelle erhitzt wird? Nehmen wir nun an, das Multiplum-Verhältniss sei für das Eisen das nämliche als für den Kohlenstoff, so leuchtet es ein, dass, wenn das Eisenoxyd aus $2\dot{F}e + O$ besteht, die entwickelte Wärme für die beiden ersten Atome $3 + 3 = 6$ ist und für das dritte 2, also im Ganzen 8. Da aber die drei Atome in Allem nur 9 entwickeln könnten, ist also nur noch $\frac{1}{9}$ der ganzen Wärme in der Verbindung disponibel enthalten, welches wahrscheinlich nicht mehr hinreichend sein mag, um die Temperatur zu unterhalten, welche die Zersetzung erheischt. Anders ist es bekanntlich mit dem Schiesspulver oder mit einer Mischung aus Kohle und Salpeter. Warum brennt diese fort? Dasselbe Gesetz giebt die Erklärung davon. Nehmen wir an, da uns Messungen darüber noch fehlen, dass die einzelnen Atome Sauerstoff in der Salpetersäure Wärmemengen entwikkeln, wie sie oben bei der Schwefelsäure angegeben sind. Es entwickelt z. B. das erste Atom 16, das zweite 8, das dritte 4, das vierte 2, das fünfte 1 Wärmestoff, so ist die ganze Menge der entwickelten Wärme 31, aber 5×16 sind 80. Wir sehen also, dass nur $\frac{2}{5}$ der ganzen Wärme entwickelt sind, $\frac{3}{5}$ aber noch in der Verbindung gebunden bleiben, und die grosse Wärmeentwickelung ist dann um so weniger mehr ein Räthsel, wenn man noch den Wärmestoff hinzurechnet, der dem Uebergewicht der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff entspricht. Sie sehen also, wie unzulänglich alle chemischen Processe bis jetzt erklärt worden sind. Man hat von der Wärme ganz abstrahirt, ich bin aber überzeugt, dass wir nicht eher eine richtige Einsicht in die Phänomene bekommen werden, als bis wir im Stande sind, die relativen Mengen der Wärme eben so in unserer chemischen Formel anzuführen, wie wir es für die relative Anzahl von Atomen schon gethan haben. Auf jedem Schritt stossen wir auf unerklärte Vorgänge. So glaubt man im Allgemeinen, dass, wenn $\dot{M}n$ durch $\dot{H}\ddot{S}$ zersetzt wird, man $\dot{M}n\ddot{S}$ und O erhält. Das ist allerdings das Endresultat,

aber gewiss nicht der Hergang, weil sonst von Anfang bis zu Ende des Processes eine gleiche Erwärmung hinreichen müsste. Diess ist aber nicht der Fall. Ich nahm also den Versuch im Kleinen auf der Spirituslampe vor und fand, dass man aus 2 $\dot{M}n$ und 3 $\dot{H}\ddot{S}$ erhielt $\ddot{M}n\ddot{S}_3O$ und Wasser, d. h. erst entwickelt sich nur $\frac{1}{4}$ der ganzen Sauerstoffmenge, und ob zwar die Temperatur dieselbe bleibt, hört die Gasentwickelung gänzlich auf; steigern Sie die Temperatur aber bedeutend, so erhalten Sie aus $\ddot{M}n\ddot{S}_3 + \dot{H}$ noch O und $\dot{H}\ddot{S}$ und es bleibt 2 $\dot{M}n\ddot{S}$. Der zweite Theil des Processes kann in gläsernen Retorten gar nicht zu Ende geführt werden, weil die Dilatation der trocknen Masse den Boden sprengt. Sie sehen wohl ein, dass man in diesem Falle vielleicht auch auf anderem Wege zu demselben Resultate gelangen könnte, aber mich brachte die Thermo-Chemie darauf, und Sie werden es natürlich finden, dass ich ihr die möglichste Ausdehnung zu geben strebe und dass sie sich in alle meine Betrachtungen einmischt, wie es mit allen Sachen der Fall ist, mit denen man sich ausschliesslich beschäftigt. Ich brauche kaum zu bemerken, dass die Thermo-Chemie uns die beste Antwort darauf geben wird, ob man z. B. eine Verbindung als $R + 2O$ oder als $RO + O$ zu betrachten habe. Betrachten wir das zweite Gesetz, nämlich die constante Wärmeentwickelung, eine Verbindung mag direct oder indirect vor sich gehen, so veranlasst sie zu nicht minder folgereichen Betrachtungen. So hat z. B. Ure letzthin Versuche bekannt gemacht, die allein schon hinreichen würden, die Tüchtigkeit des Beobachters zu bewähren. Er hat nämlich (*The Athenaeum 1839, N. 620*) gefunden, bei Vergleichung der Wärmemenge, welche verschiedene Brennmaterialien liefern, dass die früheren gangbaren Methoden den Werth des Brennmaterials nach der Menge des zum Verbrennen verbrauchten Sauerstoffs zu ermitteln, unrichtig sei. Seine Beobachtung ist um so unbefangener, als ihm die richtige Deutung der Erscheinung unbekannt war. Er fand, dass wasserstoffreiche Steinkohlen weniger Wärme geben als wasserstoffarme und schreibt diess der Gasbildung zu, welche Wärme absorbire. Die endliche Verbrennung der Steinkohle liefert aber, abgerechnet den Stickstoff und die fremden Bestandtheile, immer nur Wasser und Kohlensäure.

Die Frage ist also die, wie kommt es, dass weniger Wärme entbunden wird, als diesen Producten entspricht? Abgerechnet den Antheil, der auf Rechnung des Sauerstoffes der Steinkohlen fällt, ist zu bemerken, dass ja der Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden werden, dass keine Verbindung möglich ist, ohne dass eine gewisse Menge Wärmeatome durch den *ponderabeln* Stoff verdrängt würde, und dass die Verbindung schon früher einen Theil Wärme verloren hat, welchen sie abgeben musste; daraus folgt die einfache, für die Praxis aber wichtige Regel, dass ein zusammengesetztes Brennmaterial immer weniger Wärme geben muss, als dessen Elemente für sich genommen; Dulong's Versuche bestätigen diess auch.

Wenn wir erst die Quantitäten der entbundenen Wärme bei der Verbindung vieler Elemente und gewissen Combinationen derselben kennen werden, so zweifle ich gar nicht, dass die Wärmemenge, welche ein organischer Körper bei seiner Verbrennung liefert, eins der wichtigsten Elemente abgeben wird, um seine Constitution zu ermitteln. — —

Literatur.

Lehrbuch der Chemie, von E. Mitscherlich. Zweiter Band. Die Metalle. Zweite Abtheilung. Berlin, bei Mittler. 1840.

Lithurgik oder Mineralien und Felsarten nach ihrer Anwendung in ökonomischer, artistischer und technischer Hinsicht, systematisch abgehandelt von Dr. R. Blum, a. Prof. z. Heidelberg Stuttgart, Schweizerbart's Verlagshandlung. 1840. 8. 2 Thlr.

Der Asphaltstein des Val-de-Travers (Kant. Neufchatel) in mineralogischer, geschichtlicher und technischer Hinsicht, von Dr. J. B. Mayer. Coblenz, bei Harpt. 1839.

ürme
ehnet
ohlen
rstoff
ohne
beln
üher
sste;
egel,
ürme
n g's

ürme
onen
die
Ver-
wird,

Die

g in
tisch
gart,

nera-
J. B.

XIX.

Ueber den Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Thätigkeiten.

Von

C. F. SCHOENBEIN.

Die im Beginn unseres Jahrhunderts durch britische Naturforscher gemachte Entdeckung der chemischen Wirksamkeit der volta'schen Säule konnte nicht fehlen die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker auf den Zusammenhang zu lenken, welcher zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen zu bestehen scheint. In der That nur wenige Jahre nachdem die eben erwähnte Entdeckung gemacht worden war, begründeten Davy und Berzelius die elektro-chemische Theorie, welche nun allgemein angenommen ist und welche sich auf den Grundsatz stützt, dass chemische und elektrische Kräfte identisch seien. Eine Reihe von Thatsachen, die vor Aufstellung des elektro-chemischen Systemes räthselhaft und unerklärlich erschienen, liessen sich nach diesem leicht begreifen. Daher kam es wohl auch, dass die neue von England und Schweden ausgegangene Lehre bei der wissenschaftlichen Welt schnellen Eingang fand und dass man sie als einen wahren und grossen Fortschritt der Wissenschaft begrüsste. Heute noch wird die besagte Theorie als diejenige betrachtet, welche von der Gesammtsumme der uns bekannten chemischen Thatsachen die genügendste Erklärung gebe, und es huldigen fortwährend ihren Grundsätzen viele der ersten Chemiker und Physiker unserer Zeit, wenn sie auch über gewisse Puncte derselben von einander abweichende Meinungen hegen. Dem vorwaltenden Streben unserer Tage, die Grenzen der Chemie mehr durch Anhäufung einzelner Thatsachen als durch eine streng wissenschaftliche Würdigung schon bekannter Phänomene zu erweitern, ist es vielleicht hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Mängel, welche die elektro-chemische Theorie an sich trägt und die dem Blicke des unparteiischen Forschers nicht lange entgehen können, grösstentheils

unbeachtet bleiben. Ein anderer Umstand hat aber wohl auch nicht wenig dazu beigetragen, der fraglichen Theorie für so lange die Herrschaft zu sichern, das grosse Ansehen nämlich, das die Begründer derselben mit so vielem Rechte in der wissenschaftlichen Welt geniessen. Allerdings sind seit dem Bestehen des elektro-chemischen Systems manche Zweifel über dessen Richtigkeit erhoben worden; aber entweder waren dieselben von der Art, dass sie durch theoretische Gründe beseitigt werden konnten, oder sie waren nicht gehörig durch Thatsachen motivirt. Nicht selten mangelten auch den Gegnern der Berzelius'schen Ansichten das gehörige Geschick, die hinreichende Ausdauer und der nöthige Scharfsinn, um die für ihre Behauptungen vorgebrachten Gründe mit Erfolg und Nachdruck geltend zu machen.

Nach meinem Dafürhalten ist nun die Zeit gekommen, wo die elektro-chemische Theorie einer genauen Prüfung unterworfen und wo namentlich ihr oberster Grundsatz, welcher die Einerleiheit der chemischen und elektrischen Kräfte ausspricht, der schärfsten Untersuchung ausgesetzt werden muss. Da ich mich seit einer Reihe von Jahren beinahe ausschliesslich mit elektrochemischen Arbeiten beschäftige, so konnte es wohl kaum fehlen, dass ich manche Beobachtung machte, welche auf den zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen stattfindenden Zusammenhang Bezug hatte. Mit mehreren der von mir gewonnenen Resultate habe ich das grössere wissenschaftliche Publikum bereits bekannt gemacht, andere habe ich blos einem engeren Kreise mitgetheilt. Da ältere und neuere Ergebnisse meiner Untersuchungen die Unzulänglichkeit der elektro-chemischen Theorie zu beweisen und namentlich gegründeten Zweifeln an der Richtigkeit der Behauptung, dass chemische und elektrische Anziehungen durch dieselbe Kraft veranlasst werden, Raum zu geben scheinen, so glaube ich einer nicht ganz nutzlosen Arbeit mich zu unterziehen, wenn ich meine Erfahrungen veröffentliche und wenn ich den Versuch wage, zu zeigen, dass die heutigen chemischen Theorien mit den uns bekannten Thatsachen nicht mehr im Einklange stehen.

Ich glaube meine Aufgabe am besten lösen zu können, wenn ich die zuerst von Davy vorgeschlagene und in Anwendung gebrachte Methode, Metalle durch elektrische Mittel gegen

den Einfluss gewisser chemischer Agentien zu schützen, einer genauen Prüfung unterwerfe. Indem ich auf die angedeutete Weise meine Einwendungen gegen die Grundsätze der elektrochemischen Theorie geltend zu machen suchen werde, hoffe ich nicht nur um die Wissenschaft, sondern auch um die Technik mir ein kleines Verdienst zu erwerben. Denn wenn sich die von dem berühmten britischen Naturforscher anempfohlene Schutzmethode für den speciellen Zweck, wofür sie ausgesonnen wurde, auch als unanwendbar erwiesen hat, so wird dieselbe nichts destoweniger noch bis auf diesen Augenblick von sehr vielen Physikern und Chemikern als auf einem sichern wissenschaftlichen Grundsatz ruhend angesehen, und es fahren namentlich auch die Techniker fort, bei ihren Versuchen die Metalle auf galvanischem Wege zu schützen, von Davy'schen Principien sich leiten zu lassen. So hat erst vor Kurzem Hr. Sorel aus Paris auf dieselben sein Verfahren gestützt, das Eisen dadurch, dass er es auf verschiedenartige Weise mit Zink in Berührung brachte, am Rosten sowohl in der Luft als im Wasser zu verhindern. Berühmte wissenschaftliche Autoritäten in Frankreich haben sich unbedingt zu Gunsten der Sorel'schen Schützungsmethode ausgesprochen; nichts destoweniger hat die Erfahrung den von ihr gehegten Erwartungen und gemachten Voraussagungen nicht entsprochen, und es hat sich herausgestellt, dass nur in einzelnen bestimmten Fällen das Eisen durch dieselbe vor Oxydation bewahrt werden kann. Eine genaue Bestimmung der Umstände, unter welchen ein metallischer Körper durch sogenannte volta'sche Mittel geschützt oder galvanisirt wird, scheint mir daher nicht ohne Nutzen zu sein.

Die von Davy vorgeschlagene Methode, das Kupfer gegen die Einwirkung des Meerwassers zu schützen, stützt sich bekanntlich auf einige Fundamentalsätze der jetzt herrschenden elektro-chemischen Theorie. Der erste dieser Sätze enthält die Behauptung, dass je zwei Stoffe durch gegenseitige Berührung in den Zustand einer elektrischen Spannung versetzt werden, so nämlich, dass der eine Körper den positiv-elektrischen, der andere den negativ-elektrischen Zustand annehme, und dass der Grad dieser Spannung von der Natur der sich berührenden Stoffe abhänge. Einem andern Grundsatz gemäss hat die chemische Verbindungsfähigkeit der Körper, d. h. die Affinität der

letztern, ihren Grund in elektrischen Verhältnissen derselben, mit andern Worten, elektrische und chemische Anziehungen rühren von einer und ebenderselben Ursache her. Zu gleicher Zeit behauptet die elektro-chemische Theorie, dass, je grösser der elektrische Gegensatz sei, in welchen je zwei Körper bei ihrer Berührung zu einandertreten, mit um so grösserer Innigkeit sie sich chemisch verbinden, oder um so bedeutender sei ihre Affinität zu einander. Wirkliche chemische Verbindung erfolgt nach Davy'schen und Berzelius'schen Ansichten zwischen zwei Stoffen, wenn der Grad der elektrischen Anziehung zwischen denselben grösser ist, als die Hindernisse, welche bei denselben Körpern der chemischen Vereinigung entgegen wirken.

Von Kupfer und Sauerstoff z. B. sagt die fragliche Theorie, dass ersteres positiv, letzteres negativ werde, wenn beide Materien in Berührung zu stehen kommen, und dass unter gewissen Umständen deren elektrische Spannung so bedeutend werde, dass sie sich chemisch vereinigen. In dem gewöhnlichen Wasser, wie auch in dem des Meeres, befindet sich unter andern Substanzen auch atmosphärischer Sauerstoff gelöst; bringt man nun Kupfer in eine solche lufthaltige Flüssigkeit, z. B. in Seewasser, so vereinigt sich zunächst ein Theil des fraglichen Sauerstoffes mit dem Metalle zu Kupferoxyd, ein anderer Theil Sauerstoff verbindet sich mit dem Natrium des im Seewasser enthaltenen Kochsalzes und macht dadurch aus letzterem Chlor frei, welches mit einem Antheil von Kupfer zu einem Chlorid zusammentritt. Dieses vereinigt sich mit dem Kupferoxyd zu einem sogenannten basischen Chlorid, welche Substanz nun eben den wohlbekannten grünen Ueberzug des Schiffbeschlages bildet. Lässt man Eisen in lufthaltiges Wasser tauchen, so überzieht sich jenes schnell mit Rost, während in luftfreiem Wasser das genannte Metall durchaus nicht angegriffen wird; es rührt daher auch in diesem Falle die Oxydation des Eisens von dem im Wasser gelösten freien Sauerstoff her. In vollkommen trockner Luft oder trocknem Sauerstoffgas erleidet das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls keinen chemischen Angriff. Die Leichtigkeit, mit welcher dieses Metall in lufthaltigem Wasser oder in wasserhaltiger Luft rostet, wird von den Chemikern hauptsächlich dem Umstande zugeschrieben, dass in beiden

Fällen der Sauerstoff in flüssiger Form mit dem Eisen zusammenkomme, in welchem Zustande jener leichter mit diesem sich vereinigen könne, als diess der Fall sei, wenn jenes Element die der chemischen Verbindung entgegenwirkende Gasform besitze. Auch sind manche Chemiker, namentlich Dumas, der Ansicht, dass noch eine volta'sche Thätigkeit beim Rosten des Eisens in gewöhnlichem Wasser in's Spiel komme. Habe sich nämlich einmal etwas Oxyd am Metalle abgesetzt, so bilde letzteres mit ersterem ein volta'sches Element, in welchem das Eisen der positive, das Oxyd der negative Theil sei; unter diesen Umständen werde Wasser zersetzt, der ausgeschiedene Sauerstoff mit dem Metall vereinigt und dadurch die Oxydation des Eisens beschleunigt.

Wenn es nun mit den erwähnten Grundsätzen der Elektro-Chemie seine Richtigkeit hat, so muss es leicht möglich sein, die natürlichen elektrischen Beziehungen des Eisens oder des Kupfers zu dem Sauerstoffe in der Art zu verändern, dass diese Metalle aufhören, gegen letzteres Element eine chemische Anziehung auszuüben. Es wird, um diesen Zweck zu erreichen, weiter nichts zu thun nöthig sein, als die genannten metallischen Substanzen dauernd in den negativen, d. h. in denjenigen elektrischen Zustand zu versetzen, in welchem man sich den Sauerstoff selbst denkt. Nach den Ansichten vieler Chemiker und Physiker unserer Tage ist nun nichts leichter, als die Bewerkstelligung einer solchen Modification des elektro-chemischen Charakters des Eisens, Kupfers oder irgend eines andern Körpers. Man braucht nur mit der einen oder andern der genannten Substanzen ein Metall in Berührung zu setzen, das viel positiver ist, als jene selbst, so ist der Zweck erreicht; Kupfer oder Eisen werden dauernd elektro-negativ und dadurch ihr Bestreben, mit dem ebenfalls elektro-negativen Sauerstoff sich zu verbinden, entweder geschwächt oder ganz und gar aufgehoben sein. Da das Zink als eins der elektro-positivsten Metalle gilt, namentlich als viel elektro-positiver als Kupfer und Eisen, so müssen auch diese Metalle dadurch gegen Oxydation geschützt werden, dass man sie mit Zink in eine dauernde und innige Berührung treten lässt. Noch kräftiger aber als durch das so eben erwähnte Mittel müssten, den vorhin ausgesprochenen Grundsätzen gemäss, Kupfer und Eisen gegen den Sauerstoff

dadurch geschützt werden, dass man dieselben als negativer Pol einer offenen kräftigen volta'schen Säule in Wasser eintauchen lässt oder der Luft aussetzt; denn unter solchen Umständen würden diese Metalle ohne allen Vergleich stärker elektro-negativ sein, als diess der Fall ist, wenn sie nur mit einem Stücke Zink in Berührung stehen. Aus allen Principien der Elektro-Chemie folgt ferner, dass Eisen oder Kupfer, mit Zink voltaisch combinirt, gegen den Sauerstoff der Luft eben so gut chemisch indifferent sich verhalten muss als gegen denjenigen, der sich im Wasser gelöst befindet. Eben so sollte es nach der fraglichen Theorie in Bezug auf den chemischen Erfolg ganz einerlei sein, ob z. B. Zink und Kupfer in dasselbe mit lufthaltigem Wasser gefüllte Gefäss eintauchen, oder ob jedes dieser Metalle sich in einem besondern Gefässe befinde und beide Gefässe nicht leitend mit einander verbunden sind. Auch müsste das Kupfer indifferent gegen den im Wasser gelösten Sauerstoff sein, wenn es in diese Flüssigkeit tauchte und das Zink über dieselbe hervorragte, d. h. in gar keiner Berührung mit ihr stände. Es sollte mit andern Worten die Schüzzung des Kupfers nicht von dem Umstande abhängig sein, dass die mit einander zu einem volta'schen Elemente verbundenen Elemente mit der corrodirenden Flüssigkeit eine geschlossene Kette bilden. Um kurz alle die erwähnten Fälle zusammenzufassen, folgt aus den Grundsätzen der heutigen Elektro-Chemie, dass, sobald ein Metall nur durch irgend ein Mittel bis auf einen gewissen Grad elektro-negativ gemacht worden ist, dessen Verwandtschaft zum Sauerstoff so geschwächt wird, dass letzterer nicht mehr auf ersteres wirkt.

Untersuchen wir nun, in wiefern die Erfahrung die Richtigkeit der Folgerungen bestätigt, welche aus den Grundsätzen der elektro-chemischen Theorie gezogen worden sind.

Erste Thatsache.

Ein Stück Eisen wurde mit einem Stück Zink voltaisch combinirt und jedes dieser Metalle in ein eigenes mit gewöhnlichem Wasser gefülltes Gefäss gebracht, ohne dass man die beiden Gefässe in leitende Verbindung mit einander setzte. Schon wenige Stunden nach erfolgtem Eintauchen des Eisens in das Wasser erschienen um jenes Wolken von Eisenoxyd-

hydrat, und nach einigen Tagen war das Metall vom Roste ziemlich stark zerfressen. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn man das Eisen in Wasser setzte und das damit verbundene Zink über diese Flüssigkeit so herausragen liess, dass zwischen den beiden letztern keine Berührung stattfinden konnte. Es verhielt sich also das Eisen gegen Wasser gerade so als ob diess Metall in keiner volta'schen Verbindung mit Zink sich befunden hätte.

Zweite Thatsache.

Verband man mit jedem der Pole einer volta'sche Säule, die aus zehn Elementen bestand und in der eine Kochsalzlösung als excitirende Flüssigkeit diente, mit einem Eisendrahte und liess jeden Poldraht in ein eigenes mit lufthaltigem Wasser gefülltes Gefäss treten, ohne beide Gefässe leitend mit einander zu verbinden; so verhielten sich die Eisendrähte ganz wie in dem vorhergehenden Falle, d. h. der positive Poldraht wie der negative erschienen bald mit Eisenoxydhydrat überzogen.

Dritte Thatsache.

Wurde Zink mit Eisen auf eine innige Weise in Berührung gebracht und diese Combination der Atmosphäre ausgesetzt; so verhielt sich letzteres Metall kaum anders als wenn es ungeschützt unter den gleichen Umständen sich befunden hätte.

Vierte Thatsache.

Wurde mit jedem der Pole einer offenen volta'sche Säule ein gewöhnlicher Eisendraht in Verbindung gebracht, und setzte man beide Poldrähte der Einwirkung der Luft aus; so rosteten dieselben unter diesen Umständen gerade so, als wenn sie nicht mit der Säule verbunden gewesen wären.

Fünfte Thatsache.

Verband ich Eisen mit Zink und brachte es in diesem Zustande in gewöhnliches Wasser, so, dass beide Metalle in demselben Gefässe sich befanden; so oxydirte sich das Eisen auch nicht einmal spurenweise, wie lange dasselbe auch in der Flüssigkeit liegen mochte. Heute noch, nachdem das Metall bereits

über ein Jahr im Wasser sich befindet, ist seine Oberfläche noch vollkommen glänzend.

Sechste Thatsache.

Liess ich von jedem Pole einer Säule einen gewöhnlichen Eisendraht ausgehen und in ein eigenes mit lufthaltigem Wasser gefülltes Gefäss treten und verband ich leitend beide Gefässe vermittelst eines Platinstreifen; so wurde der in die Flüssigkeit eintauchende Theil des negativen Eisendrahtes durchaus nicht oxydirt.

Siebente Thatsache.

Kupfer mit Zink voltaisch verbunden, wurde in eine schwache Kochsalzlösung gebracht und zwar so, dass jedes Metall in ein eigenes mit dieser Flüssigkeit gefülltes Gefäss eintauchte, ohne dass das Ganze eine geschlossene Kette bildete. Das Kupfer wurde unter diesen Umständen gerade so angegriffen als wenn es für sich allein mit der Salzlösung in Berührung gestanden hätte.

Achte Thatsache.

Wurde der Versuch gerade so angestellt, wie in dem vorstehenden Falle, mit dem Unterschiede indessen, dass beide Metalle in dasselbe mit Salzwasser gefüllte Gefäss eintauchten; so verhielt sich das Kupfer vollkommen chemisch indifferent gegen die Flüssigkeit, wie lange es auch in letzterer gehalten werden mochte.

Neunte Thatsache.

Liess ich von jedem der Pole einer Säule einen Kupferstreifen ausgehen und denselben in ein eigenes mit Kochsalzlösung gefülltes Gefäss treten, ohne dass ich beide Gefässe leitend mit einander verband, d. h. die Säule schloss; so wurden die Kupferstreifen eben so angegriffen, als hätten sie für sich allein in die Salzlösung getaucht.

Zehnte Thatsache.

Wurde der Versuch wie so eben erwähnt angestellt, die Flüssigkeit beider Gefässe aber durch einen Metallbogen leitend

verbunden, die Säule mithin geschlossen; so oxydirte sich der positive Kupferstreifen sehr schnell, während der negative völlig unangegriffen blieb. Diente als excitirende Flüssigkeit ebenfalls Kochsalzlösung, so wurde bei geschlossener Kette das Kupfer der Plattenpaare eben so wenig oxydirt als der negative Kupferpolstreifen, während bei offener Säule das Kupfer der Elemente gerade so stark angegriffen wurde, als hätte sich dieses Metall ausser aller volta'schen Verbindung befunden.

Eilfte Thatsache.

Liess ich von jedem Pole einer Säule einen Kupferstreifen oder Eisendraht ausgehen und jeden dieser Poldrähte in ein eigenes Gefäss treten, das zum Theil mit Quecksilber, theils mit gewöhnlichem Wasser oder Kochsalzlösung gefüllt war, reichten diese Drähte in ihren respectiven Gefässen bis in das Quecksilber hinein und standen letztere in leitender Verbindung durch einen Platinstreifen, dessen Enden ebenfalls in das Quecksilber beider Gefässe tauchten; so verhielt sich jeder Poldraht gegen die ihn umgebende Flüssigkeit gerade so, als wäre derselbe gar nicht mit einer Säule in Verbindung gewesen. Der negative wie der positive Streifen oxydirten sich gleich schnell.

Vorstehende Thatsachen reichen nach meinem Ermessen vollkommen hin, um von denselben aus auf die Richtigkeit oder Falschheit der obersten Grundsätze der elektro-chemischen Theorie schliessen zu können, und scheinen mir namentlich auch von der Art zu sein, um auf sie eine sichere Theorie des Schützens der Metalle durch volta'sche Mittel zu gründen.

Die Frage, ob zwei Metalle durch ihren Contact in einen entgegengesetzt-elektrischen Zustand versetzt werden, sollte zuerst ihre Erörterung finden, da von der Beantwortung derselben, wie sich bald ergeben wird, die Lösung unserer Aufgabe zum Theil abhängt. Weil ich mich über diesen Gegenstand schon anderwärts umständlich ausgesprochen habe, so kann ich mich hier wohl auf die allgemeine Bemerkung beschränken, dass ich mit Faraday und de la Rive dem Contact, unabhängig von chemischer Thätigkeit, kein elektromotorisches Vermögen beimesse. Etwas umständlicher aber müssen wir in die Erörterung der Frage eingehen, ob der elektrische Zustand eines Körpers irgend einen Einfluss auf

dessen chemisches Verhalten ausübe, ob also z. B. die Affinität eines Metalles zum Sauerstoff in eben demselben Verhältnisse geschwächt werde, in welchem man dasselbe negativer macht, und umgekehrt, ob sich die Affinität eines solchen Metalles in eben dem Maasse steigere, in welchem dasselbe elektro-positiver wird. Wollen wir nun wirklich von der Annahme ausgehen, dass Eisen in Berührung mit Zink oder Kupfer durch den Contact mit Zink elektro-negativ werde, so erhellt aus Thatsache 1, 3 und 7, dass dieser elektro-negative Zustand die Oxydation des Eisens und Kupfers weder in der Atmosphäre noch in den lufthaltigen Flüssigkeiten zu verhindern im Stande ist. Man könnte jedoch einwenden wollen und sagen, dass der Grad der Negativität, welchen diese Metalle im Contact mit dem positiven Zinke erlangen, nicht hoch genug sei, um deren Verwandtschaft zum Sauerstoff gänzlich aufzuheben. Da wir nun in einer volta'schen Säule das bequeme Mittel besitzen, die elektrische Tension eines leitenden Körpers in negativem und positivem Sinne innerhalb gewisser Grenzen nach Belieben zu steigern, so sollte man gemäss den Grundsätzen der Elektro-Chemie vermuthen oder vielmehr mit Sicherheit annehmen dürfen, dass sich, wenn man Eisen oder Kupfer mit dem negativen Pole einer bedeutende Tension besitzenden Säule leitend verbände, diese Metalle völlig indifferent, sowohl gegen den in einer Flüssigkeit gelösten als auch gegen den in der Luft enthaltenen Sauerstoff verhalten würden. Allein von welcher Grösse auch die negative Spannung sein mag, welche man dem Eisen oder dem Kupfer unter Mithülfe einer offenen Säule giebt, so verhalten sich die genannten Metalle gemäss den Versuchen 2, 4 und 9 gegen den Sauerstoff auf dieselbe Weise, als ob dieselben mit letzterem für sich allein in Berührung ständen. Hieraus aber ergiebt sich nun das wichtige und mit den Principien der Elektro-Chemie in geradem Widerspruch stehende Resultat, dass der elektrische Tensionszustand eines Körpers oder dessen statische Elektricität auf dessen chemisches Verhalten auch nicht den geringsten Einfluss ausübt. Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, noch auf eine Thatsache aufmerksam zu machen, welche mit dem in Rede stehenden Gegenstand auf eine innige Weise zusammenhängt. Gold und Platina sind Metalle, welche bekanntlich auf directem Wege

mit dem Sauerstoff sich nicht vereinigen lassen. Die Elektro-Chemie erklärt dieses Verhalten aus der elektro-negativen Beschaffenheit beider Körper und der des Sauerstoffes. Sollte nun Gold oder Platin nicht dadurch zu einem leicht oxydirbaren Metalle gemacht werden können, dass man es mit dem positiven Pole einer offenen und kräftigen Säule in Verbindung setzte? So gut nach der elektro-chemischen Theorie ein leicht oxydirbares in ein minder leicht oxydirbares Metall, indem man dasselbe in den negativen Zustand versetzt, verwandelt werden kann, eben so gut sollte aus einer schwierig oxydirbaren metallischen Substanz eine leicht oxydirbare gemacht werden können, dadurch, dass man sie positiv elektrisirt. Vielfältige Versuche haben mich überzeugt, dass Platin sowohl als Gold als positive Poldrähte der kräftigsten offenen Säulen eben so wenig ihr chemisches Verhalten ändern, als Kupfer oder Eisen minder leicht oxydirbar werden durch den Umstand, dass man sie als negative Poldrähte einer offenen Säule functioniren lässt.

Wenn nun aus Vorstehendem sich ergiebt, dass der statisch-elektrische Zustand eines Körpers auf dessen chemisches Verhalten keine modificirende Wirkung ausübt, so scheint dagegen aus den Versuchen 5, 6, 8 und 10 zu erhellen, dass Metalle, welche unter dem Einflusse volta'scher Ströme stehen, hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften wesentliche Veränderungen erleiden. Kupfer und Eisen z. B., als negative Pole einer geschlossenen Säule oder als die negativen Metalle einer geschlossenen Kette, werden weder von dem Salz- noch von lufthaltigem gewöhnlichen Wasser angegriffen. Die heutige elektro-chemische Theorie schreibt die unter diesen Umständen sich zeigende chemische Indifferenz der Metalle ihrem elektro-negativen Zustande zu.

Ich muss aufrichtig bekennen, dass es für mich äusserst schwierig oder vielmehr unmöglich ist, mir eine klare Vorstellung zu machen von der Art und Weise, nach welcher in einer geschlossenen Säule oder Kette der z. B. aus Eisen bestehende sogenannte negative Poldraht gegen den im Wasser gelösten Sauerstoff irgend wie eine abstossende Wirkung ausüben kann. Aus der Thatsache, dass beim chemischen Process das elektrische Gleichgewicht gestört wird, dass entgegengesetzt-elektrische Körper sich anziehen und dass bei der Elektrolysation einer

zusammengesetzten Substanz deren Bestandtheile getrennt an den Polen auftreten, haben die Elektro-Chemiker den Schluss gezogen, dass chemische und elektrische Anziehungen und Abstossungen ihrer Ursache nach identisch seien. Wenn nun aber Körper, die entgegengesetzt statisch elektrisirt sind, sich auch anziehen, so wird aus diesem Umstande, wie mir scheint, durchaus nicht deutlich, wie der negative Eisenpoldraht einer geschlossenen Säule gegen den im Wasser gelösten Sauerstoff abstossend wirken kann. Denn abgesehen davon, dass durch kein Mittel negative Tensionselektricität an letztgenanntem Elemente nachgewiesen werden kann und dessen sogenannter elektro-negativer Charakter nur daraus abgeleitet wird, dass es immer bei Elektrolysationen sauerstoffhaltiger Verbindungen am sogenannten positiven Pole auftritt, so ist schwer einzusehen, wie der negative Poldraht, in welchem keine Tensionselektricität mehr bei guter Schliessung der Säule vorhanden ist, repulsirend gegen den ihn umgebenden freien d. h. im Wasser gelösten Sauerstoff wirke. Denkt man sich auch gemäss der elektro-chemischen Theorie unter dem, was die Physiker Strom nennen, nichts anderes, als den Act der Ausgleichung der durch die elektromotorische Kraft der Säule von einander geschiedenen Elektricitäten, so macht diese Vorstellungsweise durchaus nicht klar, warum der negative Poldraht den Sauerstoff abstosse; denn die vom Zinkpole der Säule kommende Elektricität bindet so schnell die negative Elektricität, welche vom Kupferpole fliesst, dass diese nach aussen, d. h. auf den im Wasser gelösten elektro-negativen Sauerstoff, nicht mehr wohl zu wirken vermag. Gesetzt aber, man nehme an, dass selbst die in Ausgleichung begriffene Elektricität des negativen Poles immer nach aussen abstossend auf den Sauerstoff wirke, so sollte man doch meinen, diese negative Elektricität müsste in völlig ungebundenem, d. h. im eigentlichen Tensionszustand den Sauerstoff mit grösserer Energie von sich abzuhalten wissen. Der eilfte Versuch zeigt, dass das Eisen oder Kupfer gegen den gelösten Sauerstoff ganz so sich verhält, als würde durch diese Metalle gar kein volta'scher Strom gehen. Es ergiebt sich also aus vorstehender Untersuchung, dass weder die statische noch die strömende Elektricität als solche auf das chemische Verhalten eines Körpers gegen freien oder unge-

bundenen Sauerstoff irgend wie modificirend einwirkt. In Bezug auf den letztern Theil der eben gezogenen Folgerung möchte vielleicht auch einwurfsweise bemerkt werden, dass, weil durch das gut leitende Quecksilber und den Platindraht, wodurch die aus Kupfer oder Eisen bestehenden Poldrähte mit einander communiciren, die Ausgleichung der (in der Säule durch deren elektromotorische Thätigkeit von einander geschiedenen) Elektricitäten so ausserordentlich rasch von Statten gehe, dass die Metalle, in welchen dieser Vorgang stattfindet, ungefähr in dem nämlichen Zustande sich befinden, in dem sie sein würden, wenn sie ausser aller Verbindung mit der Säule ständen, dass dieselben also mit der ihnen natürlichen Positivität den negativen Sauerstoff anziehen und sich oxydiren müssten. Diesem Einwand lässt sich aber auch wieder durch die Bemerkung entgegnen, dass, da durch den möglich höchsten Grad von statischer Elektricität, den man einem Körper ertheilt, dessen natürlicher chemischer Charakter nicht im mindesten verändert wird, sich auch nicht erwarten lässt, die Elektricität, positive sowohl als negative, in welchem Grade der Gebundenheit sie auch in einer Substanz sich befinden mag, werde irgend wie dessen chemische Beziehungen zum Sauerstoff verändern. Wenn aber eine solche Modification nicht wohl denkbar ist, so kann auch die im eilften Versuch stattfindende Oxydation des Eisens oder Kupfers kaum darin ihren Grund haben, dass die beiden geschiedenen Elektricitäten der Säule auf dem metallischen Verbindungswege zu rasch sich ausgleichen.

Hat uns nun die bisherige Untersuchung zu der Ueberzeugung führen müssen, dass der negative Poldraht der offenen Säule, wie der der geschlossenen, keine abstossende Wirkung auf den im Wasser gelösten Sauerstoff ausübt, so fragt es sich, wie es denn komme, dass Kupfer oder Eisen, wenn sie den negativen Pol einer Säule oder das negative Metall einer Kette bilden, chemisch nicht afficirt werden, falls die Säule oder die Kette durch lufthaltiges Wasser oder Salzlösung geschlossen ist.

Es wird vielleicht überraschen, wenn ich die Erörterung dieser Frage gleich mit der Behauptung beginne, dass volta'sche Thätigkeiten an dem Geschütztwerden des Eisens und des Kupfers, wie der Metalle überhaupt, unmittelbar durchaus keinen

Antheil haben. Da eine derartige Behauptung in so grellem Widerspruche mit den Lehren der heutigen chemischen Theorie steht, so darf man mit Recht fordern, dass ihre Richtigkeit auf das Bündigste bewiesen werde. Gelingt es mir, diesen Beweis zu führen, so dürfen wir wohl nicht länger anstehen, uns nach einem neuen Princip Behufs der Erklärung der chemischen Erscheinungen umzusehen und unsere bisherigen Vorstellungen über das Verhältniss der elektrischen Kräfte zu den chemischen wesentlich zu modificiren. Wie bereits angedeutet worden ist, wird eine solche Beweisführung auch den praktischen Nutzen haben, dass durch dieselbe die Bedingungen genau bestimmt werden, unter welchen mit Aussicht auf Erfolg leicht oxydirbare Metalle gegen den zerstörenden Einfluss gewisser chemischer Agentien, namentlich aber gegen den des Sauerstoffes auf sogenanntem galvanischen Wege geschützt werden können. Ein solcher Vortheil dürfte wohl als nicht ganz unbedeutend angeschlagen werden, wenn man bedenkt, wie viele nutzlose Galvanisationsversuche schon angestellt worden sind, blos deswegen, weil die Experimentatoren von falschen Grundsätzen ausgingen. Treten wir nun näher in den Gegenstand ein. Aus der ganzen Reihe der gleich anfangs angegebenen Thatsachen erhellt mit Gewissheit, dass ein Metall nur dann gegen die Einwirkung des freien Sauerstoffes geschützt ist, erstens, wenn dasselbe mit einem andern Metalle, oxydirbarer als es selbst ist, zu einem volta'schen Elemente verbunden, und zweitens, wenn ein solches Element durch eine wässrige Flüssigkeit vollkommen geschlossen wird. Es ist, die Sache noch allgemeiner ausgedrückt, Behufs der Erreichung des besagten Zweckes eine unerlässliche Bedingung, dass durch das zu schützende Metall ein Strom gehe, zu dem dasselbe sich als die negative Elektrode verhalte, und dass ein wasserstoffhaltiger Elektrolyt einen Theil des von diesem Strome durchlaufenen Kreises bilde, oder, was das gleiche ist, dass der elektrolytische Körper zwischen beiden Elektroden der Kette oder der Säule liege.

Ich will, damit meine Theorie leichter verstanden werde, dieselbe auf den einzelnen Fall anwenden, wo Eisen voltaisch combinirt mit Zink in lufthaltiges Wasser eintaucht.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass luftfreies und sonst reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eben so wenig auf

Zink als auf Eisen wirkt; eben so weiss man, dass ersteres Metall zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat als das letztere. Bringen wir nun in Wasser, das Sauerstoff gelöst enthält, mit Zink verbundenes Eisen, so wird natürlich jenes zuerst vom Sauerstoff angegriffen. Würde unter diesen Umständen kein Strom entstehen, so müsste auch das Eisen sich oxydiren und in chemischer Hinsicht gerade so sich verhalten, als tauchte es für sich allein in Wasser ein. Nach den Grundsätzen der chemischen Theorie veranlasst aber jede chemische Thätigkeit eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes der in Wechselwirkung begriffenen Stoffe, und namentlich muss, gemäss diesen Grundsätzen, in Folge der Oxydation des Zinkes, durch den im Wasser gelösten Sauerstoff bewerkstelliget, ein Strom erregt werden, der von dem genannten Metalle durch das Wasser in das Eisen geht, oder, um die gewöhnliche Ausdrucksweise zu brauchen, muss das Zink positiv, das Eisen negativ sein. Ich habe meine Gründe, daran zu zweifeln, dass die eben erwähnte chemische Action zu dem wirklich beobachteten Strome etwas beitrage; mag aber dem sein wie ihm wolle, eine unbezweifelbare Thatsache ist, dass unter den angegebenen Umständen ein Strom auftritt von der vorhin bezeichneten Richtung, und diese Thatsache reicht hin, um das Phänomen der Schützung des Eisens zu erklären. Der fragliche Strom hat allerdings eine sehr geringe Stärke, theils wegen der schwachen chemischen Action, welche in der Kette stattfindet, theils wegen der schlechten Stromleitungsfähigkeit des Wassers. So viel ich weiss, haben bis jetzt alle Physiker behauptet, es müsse ein Strom, damit er einen zusammengesetzten Körper zerlegen könne, eine Intensität haben, welche der Grösse der Verwandtschaft der Elemente des Elektrolyten zu einander proportional sei. So erfordert z. B. nach Faraday das Wasser unter allen elektrolytischen Verbindungen den stärksten Strom zu seiner Zersetzung. Dem Strome nun, welcher entsteht, wenn man ein aus Zink und Eisen bestehendes volta'sches Element in lufthaltiges Wasser bringt, spricht man meines Wissens die Fähigkeit der Wasserzersetzung ab.

Meine vor Kurzem in mehreren wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlichten Untersuchungen über die volta'sche Polarisation der Elektroden und über den Einfluss, den gewisse

Gasarten auf das elektromotorische Vermögen der Metalle ausüben, haben nach meinem Dafürhalten das Irrthümliche der eben erwähnten Annahme auf eine überzeugende Weise nachgewiesen und gezeigt, dass selbst der schwächste Strom nicht durch irgend einen Elektrolyten zu gehen vermag, ohne auf diesen zersetzend einzuwirken. Aus dieser Thatsache folgt aber auch, dass der durch das in Wasser eintauchende Zink-Eisen-Element erregte Strom das Wasser zerlegt. In sofern nun aber diese Flüssigkeit elektrolysirt wird, muss nothwendig an dem sogenannten negativen Theil unserer Kette, nämlich an dem Eisen, Wasserstoff auftreten. Ist nun auch die Menge des durch den Strom am Eisen ausgeschiedenen Wasserstoffes so klein, dass dieselbe sinnlich gar nicht wahrgenommen werden kann, so reicht sie doch hin, um über das Metall her eine Hülle zu bilden, welche die unmittelbare Berührung zwischen dem Eisen und dem im Wasser gelösten Sauerstoff, eben dadurch aber auch die chemische Wirkung dieser beiden Körper auf einander zu verhindern im Stande ist. Da aber das Wasser die so kleine Menge des an dem Eisen haftenden Wasserstoffes nach und nach auflösen muss, so ist nöthig, um das Metall dauernd gegen den Angriff des Sauerstoffes zu schützen, dass die weggenommene Wasserstoffschicht immer wieder durch eine neue ersetzt werde. Diess geschieht natürlich dadurch, dass fortwährend vom Zink durch das Wasser nach dem Eisen ein Strom kreist, d. h. dass Wasser ohne Unterbrechung elektrolysirt und letzterem Metalle Wasserstoff zugeführt wird. Möglich ist es indessen auch, wie ich diess bereits in Poggendorff's *Annalen* ausgesprochen habe, dass die das Eisen schützende Hülle, anstatt blosser Wasserstoff, ein bis jetzt uns noch unbekanntes und äusserst leicht zersetzbares Wasserstoffsuboxyd wäre und dass diese Substanz schützend auf das Metall dadurch wirkte, dass sie einen Theil ihres Wasserstoffes an den im Wasser gelösten Sauerstoff abträte.

Aus oben Gesagtem erhellt nun, dass das Geschütztwerden des Eisens gegen den Angriff des freien im Wasser enthaltenen Sauerstoffes nicht als eine elektrische Wirkung irgend einer Art zu betrachten ist, eben so wenig z. B. als das Nichtrosten eines mit Firniss überzogenen Stückes Eisen. Die chemische Indifferenz, welche das Metall unter diesen Umständen zeigt, liegt in

einer rein mechanischen Ursache begründet und der volta'sche Strom dient nur in sofern zum Schützen des Eisens, als derselbe Wasser zerlegt und um das negative Metall herum eine Hülle von Wasserstoff bildet.

Die nämliche Ursache nun, welche bewirkt, dass das mit Zink voltaisch combinirte Eisen in gewöhnlichem Wasser nicht rostet, ist es auch, welche beim Schützen des Kupfers gegen die Wirkung des Seewassers in's Spiel kommt. Wird dieses Metall mit einem Körper, oxydirbarer als es selbst ist, in Berührung gesetzt, z. B. mit Zinn, Eisen oder Zink, und in diesem Zustande in Salz- oder Meerwasser gebracht, so muss unter derartigen Umständen ein Strom entstehen, durch denselben Wasser zerlegt und das negative Kupfer mit einer Hülle von Wasserstoff umzogen werden.

Wenn nun nach Davy's Versuchen ein gewisses Verhältniss zwischen den Flächen des Schutzmetalles und des Kupfers beobachtet werden muss, damit dieses Metall vom Meerwasser nicht angegriffen werde, so erklärt sich diese Thatsache nach meiner Theorie auf eine sehr einfache und genügende Weise. Es ist von selbst klar, dass eine Kupferplatte von gegebener Oberfläche, damit dieselbe vollständig und dauernd gegen die Einwirkung des Meerwassers geschützt sei, fortwährend von einer stätig zusammenhängenden Wasserstoffschicht bedeckt sein muss. Denken wir uns nun eine solche Platte, mit einer derartigen Hülle umgeben, in das Meerwasser gestellt, so ist klar, dass letzteres nach und nach den Wasserstoff auflösen, dadurch aber auch das Metall der Einwirkung der erwähnten Flüssigkeit bloslegen müsste. Um diess zu verhindern, ist, wie bereits beim Eisen angeführt worden, durchaus nothwendig, dass der durch das Wasser der Kupferfläche entzogene Wasserstoff derselben augenblicklich wiedergegeben werde. Der zu diesem Behufe erforderliche Wasserstoff wird von dem volta'schen Strome geliefert, den das mit dem Kupfer voltaisch verbundene Schutzmetall durch seine Oxydation erregt. Die Menge des in einer gegebenen Zeit an dem Kupfer ausgeschiedenen Wasserstoffes wird durch das Quantum des in der gleichen Zeit oxydirten Schutzmetalles bedingt, der Betrag dieser Oxydation aber durch die Summe der Berührungstheile, d. h. durch die Grösse der Oberfläche, welche das schützende Metall dem oxydirenden Medium darbietet. Ist diese

Oberfläche so klein, dass der durch sie erregte Strom an dem Kupfer nicht gerade so viel Wasserstoff ausscheidet, als das Wasser hiervon in derselben Zeit auflöst, so ist das letztgenannte Metall nicht gehörig geschützt und muss stärker oder schwächer von dem Meerwasser angegriffen werden, je nachdem das Missverhältniss zwischen der Wasserstoffproduction durch den Strom und der Wasserstoffentziehung durch das Wasser grösser oder kleiner ist. In sofern nun aber das Verhältniss zwischen dieser Production und Comsumtion von demjenigen bestimmt wird, welches zwischen den Grössen der Oberflächen des schützenden Metalles und des Kupfers stattfindet, so folgt hieraus, dass, wenn letztere Substanz eben vollkommen gegen die Einwirkung des Meerwassers geschützt werden soll, die Oberfläche des Schutzmetalles zu der Oberfläche des Kupfers in einem bestimmten Verhältnisse stehen muss. Es versteht sich von selbst, dass, wenn dem schützenden Metalle auch eine grössere Oberfläche, als eben die zum Schützen des Kupfers durchaus erforderliche, gegeben wird, letzteres Metall deshalb nicht weniger gegen die Einwirkung des oxydirenden Mediums sicher gestellt ist.

Die Richtigkeit der so eben von mir entwickelten Theorie scheint mir auf eine besonders genügende Weise bewiesen zu sein durch den sechsten und zehnten Versuch. Dass in diesen Fällen am negativen Poldraht Wasserstoffgas entwickelt wird, darüber kann nicht der geringste Zweifel obwalten. Stellen wir uns nun vor, das oxydirbarste Metall sei von einem oxydirenden Medium umgeben, denken wir uns aber auch, dass zu gleicher Zeit an jedem Puncte der Oberfläche dieses Metalles eine ununterbrochene Entwickelung von Wasserstoffgas stattfinde, so können wir leicht begreifen, dass unter derartigen Umständen die fragliche metallische Substanz auch nicht einmal spurenweise sich oxydiren wird. Es ist aber ganz klar, dass der im sechsten und zehnten Versuche erwähnte negative Poldraht gerade unter den Umständen sich befindet, von welchen so eben die Rede gewesen ist. Hiesse es nun nicht wahren Luxus mit Erklärungsgründen treiben, wenn wir die Hülfe elektrischer Kräfte anriefen, um uns Rechenschaft über die chemische Indifferenz besagter Poldrähte zu geben?

Sollten indessen die bereits vorgebrachten Thatsachen noch nicht als vollgültiger Beweis dafür betrachtet werden, dass

volta'sche Ströme direct mit dem Schützen der Metalle nichts zu thun haben, so hoffe ich, dass folgende thatsächliche Angaben die Richtigkeit dieser meiner Behauptung ausser allen Zweifel stellen werden.

Wird ein mit dem positiven Pole einer Säule verbundener Platindraht in verdünnte Schwefelsäure eingeführt und nachher in dieselbe Flüssigkeit ein Eisendraht gebracht, welcher an einem seiner Enden mit dem negativen Pole der Säule communicirt, so zeigt dieser Draht gegen die Säure ein chemisch unthätiges Verhalten, vorausgesetzt, die durch den Strom veranlasste Wasserstoffentbindung besitze einen gewissen Grad von Lebhaftigkeit. Bringt man umgekehrt den Platindraht mit dem negativen Pole der Säule in Verbindung, führt ihn dann in die genannte saure Flüssigkeit ein und lässt hierauf in letztere einen Eisendraht treten, der an einem seiner Enden mit dem positiven Pole verbunden ist, so verhält sich der Eisendraht in chemischer Beziehung ganz so wie Gold oder Platin, d. h. er gestattet dem an ihm ausgeschiedenen Sauerstoff sich frei zu entwickeln, und es wird derselbe nicht im Mindesten von der Säure, in die er taucht, angegriffen. Es ist sogar möglich den Versuch so anzustellen, dass zwei Eisendrähte, einer die Rolle der positiven, der andere die der negativen Elektrode spielend, zu gleicher Zeit unthätig gegen die saure Flüssigkeit sich verhalten oder in den Zustand der Passivität versetzt werden. Um diesen Zweck zu erreichen, führt man einen mit dem positiven Pole einer Säule verbundenen Platindraht in die gewässerte Schwefelsäure ein und bringt hierauf in dieselbe Flüssigkeit das freie Ende eines mit dem negativen Pole in Verbindung stehenden Eisendrahtes. Sind die Sachen in diesem Zustande, so setzt man das eine Ende eines zweiten Eisendrahtes mit dem positiven Pole der Säule in Berührung, lässt dann das andere Ende in die verdünnte Schwefelsäure tauchen und entfernt hierauf gänzlich den Platindraht. Unter diesen Umständen entwickelt sich Sauerstoff am positiven Eisendraht und Wasserstoff am negativen, ganz in der Weise wie diese Erscheinung an Platin- oder Golddrähten stattfinden würde.

Diese Thatsachen scheinen mir den triftigsten Beweis für die Richtigkeit der Behauptung zu liefern, dass die Veränderungen, welche innerhalb eines voltaischen Kreises befind-

liche Metalle erleiden, nicht direct von elektrischen Einflüssen herrühren, mit andern Worten, dass diese Veränderungen nicht in Modification des elektro-chemischen Charakters der Metalle begründet liegen. Denn wären die Ansichten der Elektro-Chemiker richtig, so müsste nothwendiger Weise unter den angeführten Umständen der positive Eisendraht in chemischer Hinsicht gegen die saure Flüssigkeit ein Verhalten zeigen, gerade entgegengesetzt demjenigen, welches wir an dem negativen Eisen wahrnehmen. Es wäre unmöglich, dass das positive Eisen gegen den Sauerstoff des Wassers eben so indifferent sich verhielte, als dasselbe Metall in seiner negativen Beschaffenheit diess thut; es müsste durchaus ein chemischer Gegensatz zwischen den beiden Poldrahten stattfinden.

Wie ich schon in einigen Abhandlungen darzuthun versucht habe, steht die Thatsache, dass Eisen, als positive Elektrode functionirend, Sauerstoff unter gewissen Umständen frei an sich werden lässt, nach Art eines edlen Metalles, wie auch die volta'sche Weise dasselbe Metall positiv gegen die Salpetersäure zu machen, in einem offenbaren Widerspruche mit den Grundsätzen der heutigen Elektro-Chemie, und der neulich von Berzelius gemachte Versuch diese Facten in Uebereinstimmung mit seiner Theorie zu bringen, dürfte schwerlich als geglückt betrachtet werden.

Wenn nun weder der positive, noch der negative Eisenpoldraht einer Säule von der verdünnten Schwefelsäure angegriffen wird, während doch Eisen ausserhalb des volta'schen Kreises sich auflöst, und wenn der Strom auf das chemische Verhalten der metallischen Elektroden keinen Einfluss ausübt, wie kommt es denn, dass unter den angegebenen Umständen beide Eisenpoldrähte chemisch unthätig sind? Was die Ursache der Indifferenz des negativen Drahtes betrifft, so besteht sie offenbar in dem Wasserstoff, der an jenem ausgeschieden wird und um das Metall herum eine schützende Hülle bildet.

So lange nun die Elektrolysation des Wassers mit einer gewissen Lebhaftigkeit stattfindet, so lange wird auch der negative Draht von der wässrigen Schwefelsäure nicht angegriffen werden können. Aber auf welche Weise wird denn der positive Eisenpoldraht sowohl gegen die ihn umgebende Säure, als auch gegen den an ihm auftretenden Sauerstoff geschützt?

In mehreren über die Passivität des Eisens von mir erschienenen Arbeiten habe ich die chemische Indifferenz, welche das genannte Metall gegen gewisse chemische Agentien zeigt, während es die Rolle der positiven Elektode spielt, als die unmittelbare Wirkung eines volta'schen Stromes betrachtet. Die Resultate meiner neuesten Untersuchungen über die elektromotorische Thätigkeit der Hyperoxyde gestatten mir nicht länger meine frühere Meinung beizubehalten. Aus einer Reihe von Thatsachen, welche ich aber hier nicht anführen kann, wird es nämlich wahrscheinlich, dass in dem Augenblick, wo das Eisen als positive Elektrode einer Säule in die wässrige Schwefelsäure eingeführt und dadurch der volta'sche Kreis geschlossen wird, um das Metall herum eine Schicht Wasserstoffsuperoxydes sich bildet, dadurch nämlich, dass ein Theil des durch den Strom am positiven Drahte ausgeschiedenen Sauerstoffes in seinem nascirenden Zustande mit Wasser sich vereinigt *). Bekannt ist nun aus den Versuchen Thénard's, dass auf das genannte Superoxyd das Eisen nicht zersetzend einwirkt, beide Körper chemisch indifferent zu einander sich verhalten. Die dünnste Hülle oxydirten Wassers über das Eisen her gezogen reicht aber vollkommen hin, um das Metall gegen jede Einwirkung der sauren Flüssigkeit sowohl, als auch gegen den durch den Strom aus dem Wasser geschiedenen Sauerstoff zu schützen, durch Aufhebung des Contactes zwischen dem Eisen und den beiden erwähnten Agentien. Da aber das dem Eisen anhängende Wasserstoffsuperoxyd fortwährend von der umgebenden Flüssigkeit aufgelöst wird, so ist, damit das Metall dauernd unangegriffen bleibe, nothwendig, dass die schützende Substanz wenigstens in ebendemselben Verhältnisse neu sich erzeuge, in welchem sie vom Eisen durch die dasselbe umgebende Flüssigkeit entfernt wird. Diesen Zweck erreicht man einzig durch das Mittel eines ununterbrochen fortdauernden Stromes. In der That, lässt man diesen nur einen Augenblick lang aufhören durch den Eisendraht zu kreisen, so beginnt sogleich der Angriff der sauren Flüssigkeit auf das Metall.

---

*) Die Resultate meiner neuesten Untersuchungen lassen noch eine andere Deutung der Passivität des Eisens zu, die indessen wesentlich nicht von der hier gegebenen abweicht.

Merkwürdig ist die von mir schon vor einigen Jahren bekannt gemachte Thatsache, dass der Zustand der chemischen Indifferenz im Eisen nicht wieder mit dem Strome eintritt, und dass ebenfalls die Passivität nicht hervorgerufen werden kann, im Falle das Metall unmittelbar vorher, ehe es zur positiven Elektrode gemacht wird, von der sauren Flüssigkeit chemisch angegriffen worden ist *). Dieses sonderbare Verhalten scheint mir einfach seinen Grund in folgendem Umstande zu haben. Taucht das Eisen für sich allein z. B. in verdünnte Schwefelsäure ein, so bildet sich augenblicklich um das Metall herum eine Schicht von schwefelsaurer Eisenoxydullösung; lässt man nun in diesem Zustande durch das Eisen, als positive Elektrode, einen Strom gehen, so wird der Sauerstoff, der im ersten Augenblick an dem Metalle auftritt, nicht zur Bildung einer Wasserstoffsuperoxydhülle, sondern zur höhern Oxydation des Eisenoxydules verwendet; dadurch wird aber das Eisen der chemischen Einwirkung der dasselbe umgebenden verdünnten Schwefelsäure Preis gegeben und es also nicht in den Zustand der Indifferenz treten können.

Obgleich noch einige andere, die Passivität des Eisens betreffende Puncte zu erörtern übrig wären, so will ich diess, in Betracht der grossen Länge, bis zu welcher meine Abhandlung bereits angewachsen ist, unterlassen und die Besprechung derselben auf eine andere Gelegenheit verschieben. Es sei mir nur noch gestattet, die Hauptresultate der mitgetheilten Arbeit in einige wenige Sätze zusammenzufassen.

1) Weder statische noch strömende Elektricität ist im Stande die chemischen Eigenschaften irgend eines Körpers zu verändern; es sind daher die Grundsätze der elektro-chemischen Theorie, so wie dieselben von Davy und Berzelius aufgestellt worden, unrichtig.

2) Die Veränderung, welche gewisse, unter dem Einflusse eines volta'schen Stromes stehende Metalle in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften zu erleiden scheinen, rührt von Substanzen her, die durch die Vermittelung des Stromes erzeugt und auf diesen metallischen Körpern abgesetzt werden.

---

*) Dieses gilt indessen nur, wenn, wie ich seither gefunden, die Intensität des Stromes gewisse Grenzen nicht überschreitet.

3) Die *Conditio sine qua non*, leicht oxydirbare Metalle gegen die Wirkung des in gewöhnlichem oder in Seewasser gelösten Sauerstoffes zu schützen, ist ein geschlossener voltaischer Kreis, einerseits bestehend aus dem zu schützenden Metalle und einem andern, leichter als dieses oxydirbaren metallischen Körper, andererseits aus einem Elektrolyten, der als Bestandtheil Wasserstoff enthält.

XX.

Ueber eine neue Anwendung der galvanischen Kupferpräcipitation zur Vervielfältigung von Gemälden und Zeichnungen in Tuschmanier durch den Druck.

Vom

Prof. v. KOBELL.

(Aus d. Gelehrten Anzeigen der K. Bayr. Acad. d. Wissensch. vom Verf. mitgetheilt.)

Die galvanische Kupferpräcipitation, welche für die Technik durch die Anwendungen von Jacobi schon so Vieles und Ausserordentliches geleistet hat, veranlasste mich zu Versuchen, welche meines Wissens bisher nicht gemacht worden sind, nämlich über ein gemaltes Bild oder eine Zeichnung in Tuschmanier eine Kupferplatte zu bilden, um diese dann abdrucken zu können. Es war wohl vorauszusehen, dass, wenn es gelänge, die Oberfläche der Farbe leitend zu machen, ein genauer Kupferüberzug sich bilden würde; die bedingte Art des Malens auf einer glatten Fläche, welche eine fette oder harzige Substanz erfordert, verhindert aber die Reaction einer leitenden Farbe, und das Ueberpinseln der Oberfläche mit Graphit oder ähnlichen Leitern ist nicht unbedingt anwendbar, ohne die zarteren Tinten und Nüancen des Bildes zu verderben. Ich versuchte daher ohne solche Mittel ein Bild, welches auf Silber gemalt war, mit Kupfer überlaufen zu lassen, indem es mir nur von der Zeit abzuhängen schien, dass nichtleitende Stellen, *von gut leitenden unterbrochen und umgeben*, sich überziehen würden, da der Kupferniederschlag krystallinisch ist und namentlich bei den gediegenen dehnbaren Metallen die Aggrega-

tion der Individuen in Blechen gern erfolgt, indem ihre tesseralen Gestalten sich in dünnen Tafeln zu solchen zusammensetzen. Das Experiment entsprach meiner Erwartung, und Zeichnungen mit Wachs, Firniss, chemischer Tinte etc. belegten sich oft in sehr kurzer Zeit, ohne leitend gemacht worden zu sein. Ich konnte dabei nicht selten bemerken, wie mitten auf einer die Unterlage vollkommen deckenden nicht leitenden Fläche Wärzchen von Kupfer anschossen, und wie durch Aggregation Schnüre und Streifen solcher Wärzchen sich allmählig vereinigten. Da für den Zweck, eine zum Drucke hinlänglich dicke Platte zu erhalten, immer eine Zeit von 4—5 Tagen erfordert wird, so ist um so weniger nothwendig, eine Leitung der Farben anzubringen, da die feinen Nüancen oder die dünneren Schichten sich schon am zweiten Tage gewöhnlich vollständig überziehen und nur noch wenige Stellen frei bleiben, welche man dann zur Beschleunigung des Schliessens mit gut leitendem Graphit mittelst eines Pinsels bestreichen kann, da nun das Bild dadurch keinen Schaden mehr leidet. Vor diesem Anpinseln wird die Platte mit Fliesspapier getrocknet. —

Was die Art betrifft, wie das zu copirende Gemälde anzufertigen sei, so ist erforderlich, dass es auf eine blanke Platte von Silber oder Kupfer gemalt werde *). Das Malen geschieht in *einer* Farbe mit dem von den Porcellanmalern gebrauchten, durch Verdunsten von Terpentinöl als Rückstand bleibenden dickflüssigen Oele. Als Farbe kann ein sogenanntes Eisenroth gebraucht werden, wie es in der Porcellanmalerei angewendet wird. Eine gut angehende und schnell trocknende Farbe erhält man auch mittelst einer Auflösung von Dammara-Harz in Terpentinöl, wozu Eisenroth, Mineralschwarz oder dergleichen gemischt wird. Das Malen geschieht in der Art, dass die blanken Stellen des Metalls die höchsten Lichter, die mehr oder weniger gedeckten die Schatten liefern. Uebrigens ist hohes Auftragen nicht nothwendig, *im Gegentheil, je*

*) Auf Kupfer kann man mit Kreide pausen und mit einer Auflösung von Schwefelkalium (mit dem Maximum von Schwefel) mittelst einer feinen Feder recht gut zeichnen. Die entstehenden schwarzen Striche können noch feucht abgewaschen werden und dennoch bleibt durch eine Art von Corrodirung die Zeichnung auf dem Kupfer sichtbar.

zarter und feiner das Bild gemalt ist, um so besser giebt es die gebildete Kupferplatte wieder und um so schneller wird diese fertig. Die Farbe muss nach dem Trocknen auf der Unterlage gut haften, weil es sonst geschehen kann, dass sie mit einer dünnen Kupferschicht unterwächst, die nur mit Salpetersäure entfernt werden könnte.

Bei einigen Versuchen habe ich ameisensaures Silberoxyd unter die Farbe gemischt und die Platte sehr gelinde erwärmt. Es werden dadurch leitende Silberpuncte auf der Oberfläche frei, welche das Belegen beschleunigen; doch ist ein solcher Zusatz, wie gesagt, nicht nothwendig.

Was die Präcipitation des Kupfers betrifft, so kann man sich dazu des Apparates von Jacobi bedienen oder eines kupfernen Troges mit einem Pergamentrahmen, wie ihn Steinheil nach der Daniel'schen Methode construirt hat, oder des Apparates, welcher von Spencer beschrieben worden ist.

Die Anwendung des Jacobi'schen Apparates hat den Uebelstand, dass die Ränder der Platte bei andauernder Wirkung zu stark anwachsen und sich besonders an den Ecken dicke Wulste bilden, auch wird sie ohne öfteres Umwenden nicht gleich dick, und es erfordert eine gewisse Uebung, um Streifen und Vegetationen auf derselben zu vermeiden. Die Anwendung eines kupfernen Troges ist zwar bequem, bei öfterem Gebrauche belegt er sich aber so mit Kupfer, dass ein Wechseln des Bodens, der entstehenden Unebenheiten wegen, nothwendig wird; auch wird dabei mehr Kupfer gefällt, als nöthig ist. Ein Apparat, dessen ich mich mit gutem Erfolge bedient habe, besteht in einem Gefässe von Glas oder Porcellan mit ebenem Boden und zwei bis drei Zoll hohen Wänden. Auf den Boden dieses Gefässes wird eine Kupferplatte gelegt, an welcher ein anderthalb Zoll breites Blech zur Leitung unter einem rechten Winkel angenietet ist. Dieses Blech wird, den obersten Theil ausgenommen, mit Wachs isolirt.

Die Platte muss so gross sein, dass sie die bemalte, welche darauf gelegt wird, rings herum um einen halben Zoll ungefähr in der Fläche überragt. Ich habe früher das Leitungsblech an die bemalte Platte selbst angebracht, dadurch aber zu wulstige Ränder erhalten, welches durch die gemachte Abänderung vermieden wird. Ueber die Platten wird ein auf Füssen

von ¼ Zoll Höhe ruhender mit Pergament überspannter Rahmen oder ein Tamburin gestellt, in welches eine amalgamirte Zinkplatte gelegt wird, die man vom Pergament durch ein paar untergelegte Glasstäbchen getrennt hält. Um die Verbindung herzustellen, gebrauche ich eine mit einem Kupferstreifen von anderthalb Zoll Breite verbundene Kupferplatte, welche etwas kleiner ist als die Zinkplatte und auf diese gelegt wird. Der Streifen taucht entweder in eine Rinne mit Quecksilber, welche auf dem mit der Unterlage verbundenen Bleche angebracht ist, oder er wird durch eine Schraubenklammer mit diesem verbunden. Die Anwendung von Quecksilber zur Verbindung erheischt Vorsicht; denn wenn etwas davon auf die unterliegende Kupferplatte fällt, was beim Ein- und Aushängen leicht geschieht, so bildet sich ein Kupferamalgam und verdirbt die Platte. — Man kann sich statt des breiten Verbindungsstreifens nicht mit gleichem Vortheile eines Drahtes bedienen, bei dessen Anwendung die Fällung merklich schwächer ist. Das Glasgefäss füllt man bis zum Eintauchen des Rahmens mit einer concentrirten Auflösung von Kupfervitriol und giesst einige Linien hoch verdünnte Schwefelsäure auf die Zinkplatte. Um die Fällungsflüssigkeit zu nähren, hat man rings um die Kupferplatte Krystalle von Kupfervitriol zu legen. Ich wechselte auch die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit und ersetzte die ziemlich zerfressene Zinkplatte durch eine neue. Kleine Ansätze von Kupfer an dem Pergament können weggekratzt werden, kommen sie häufiger, so nimmt man einen neuen Rahmen. Uebrigens kann man sich statt des Tamburins eines Troges von halb gebranntem Thon bedienen, welcher Flüssigkeiten durchsickern lässt; doch geht dann die Fällung weit langsamer vor sich. Ich habe auf die beschriebene Weise in Zeit von 4—6 Tagen Platten von 4 Zoll im Quadrat und über eine Linie dick ohne bedeutende Unebenheiten erhalten. Entstanden aber dergleichen, so nahm ich die Platte heraus, trocknete sie mit Fliesspapier ab und feilte sie eben, worauf ich sie wieder fortwachsen liess. Auch habe ich öfters einzelne Stellen mit Wachs gedeckt, um andere tiefere zu gleicher Höhe wachsen zu lassen, und dann die Platte eben gefeilt. Es ist gut, die Platte in Beziehung der Dicke am Rand von Zeit zu Zeit zu untersuchen und die dünnere Seite durch Wechseln der Lage dahin zu bringen, wo die

Präcipitation stärker stattfindet. Eine constant gesättigte Kupferauflösung ist eine vorzügliche Bedingung zu einer schnellen und feinen Präcipitation. Luftblasen, die sich beim Einlegen auf dem Bilde ansetzen können, entfernt man mit einem weichen Pinsel. Das ganze Verfahren erfordert nur im Anfange einige Aufmerksamkeit, bis das Bild überzogen ist.

Wenn die verlangte Platte die gehörige Dicke hat, so feilt man den Rand rings herum vollkommen ab, wo sich die beiden Platten gewöhnlich leicht von einander sondern. Man reinigt nun die erhaltene Kupferplatte durch Aether von den anhängenden Farbetheilen und sie ist zum Drucke fertig. Die Abdrücke sehen wie getuscht aus und es kommen sehr zarte Töne, welches beim Malen wohl zu berücksichtigen ist. Ich glaube, dass, den vorhandenen Proben zufolge, diese Methode um so mehr die Aufmerksamkeit der Künstler verdiene, als jeder ohne besondere Kenntnisse dadurch in den Stand gesetzt ist, irgend eine Zeichnung oder ein Bild durch den Kupferdruck zu vervielfältigen. Zudem kann, wie sich von selbst versteht, noch nachträglich in eine solche Platte radirt und gravirt werden, um Einzelnes nach Willkühr kräftiger geben zu können. Die Kosten sind, wie aus dem Gesagten erhellt, unbedeutend. —

Prof. von Kobell zeigt einen Probedruck nach diesem Verfahren vor und eben so einige mittelst des Jacobi'schen Apparates erhaltene Copien sehr feiner Reliefs, indem er bemerkt, dass er die Ausführung letzterer zunächst einer gnädigen, den Jacobi'schen Apparat genau beschreibenden Mittheilung Sr. Kaiserlichen Hoheit des Herrn Herzogs von Leuchtenberg zu verdanken habe, welche ihn weiter zu obigen Versuchen veranlasste.

Nachschrift.

Hr. Prof. v. Kobell hat die Güte gehabt, der vorstehenden Abhandlung einige Abdrücke der von ihm durch galvanische Kupferfällung erhaltenen Platten beizulegen, deren Anblick Jedem die Ueberzeugung von der Wichtigkeit dieser neuen Anwendung des Jacobi'schen Principes geben muss. Man erkennt sofort, dass die Abdrücke vollkommen genaue Copien der Zeichnungen bis in die feinsten Nüancen sind; jeder Pinselstrich ist wieder-

gegeben, und mit Hülfe der Loupe sieht man, wie die Farbe, mit welcher die Originale aufgetragen waren, hie und da weniger gleichförmig gehaftet hat, man erkennt selbst einzelne Körnchen der mit dem Firniss verriebenen Farbe u. s. w. Ein ausgezeichneter Kunstkenner, welcher mit der Kupferstecherkunst praktisch vertraut ist, äusserte sich über die ihm vorgelegten Abdrücke mit Beziehung auf eine verwandte Erfindung unter anderm wie folgt. „Es ist meine entschiedene Ueberzeugung, dass diese ersten Versuche einen bei Weitem höhern künstlerischen Werth *bereits haben* als die Daguerre'schen Bilder jemals *erlangen können*, und wenn ich mir, auch ohne besondere Fortschritte in dem Verfahren selbst, die Vervollkommnung hinzudenke, welche den Productionen dieser Art durch Hinzufügung der Radirnadel- oder Grabstichel-Arbeit gegeben werden kann, so fühle ich mich zu der Hoffnung berechtigt, sehr schöne Resultate für die Kunst und ihre allgemeinere Verbreitung aus der neuen Erfindung hervorgehen zu sehen. Wenn das Daguerrotyp auch noch so sehr vervollkommnet wird, so kann es doch schwerlich je etwas anderes produciren, als die mit höchster mechanischer Genauigkeit gegebene Wiederholung eines dem wirklichen Dasein entlehnten Gegenstandes, dem aber Leben und Bewegung abgeht, selbst wenn der Mangel der Farbe noch ersetzt werden sollte. Der von dem schaffenden Geiste geleiteten Hand des Künstlers lässt es zu thun nichts übrig, und die Erzeugnisse des Daguerreotyps werden mithin den eigentlichen Charakter eines Kunstwerkes nie erreichen können. Dagegen bietet diese neue Erfindung dem Künstler, ohne die Hindernisse eines schwierigen Mechanismus besiegen zu müssen, das leichteste Mittel dar, die Eingebungen seiner Phantasie wie die Nachbildungen der Natur in der seiner Individualität unmittelbarst entsprechenden Weise zur Vervielfältigung zu bringen, ohne dass sie durch diese Vervielfältigung oder Uebertragung irgend etwas von dem Charakter verlieren, den er ihnen unmittelbar gegeben hat. Die Sache ist der höchsten Aufmerksamkeit werth u. s. w."

Ich bin gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, einige Platten genau nach dem beschriebenen Verfahren herzustellen; in einem der nächsten Hefte sollen die Resultate derselben den Lesern des Journals zugleich mit dem Abdrucke einer der zu erwartenden Platten vorgelegt werden. Erdmann.

XXI.

Ueber ein elektro-chemisches Verfahren, Silber und Messing zu vergolden.

Von

De la RIVE.

(Bibliothèque universelle de Genève, Februar 1840. S. 407.)

Bei Vergoldung des Messings und Silbers bedient man sich bekanntlich insgemein des Goldamalgames. Nach Auftragen desselben wird das Quecksilber durch Hitze verflüchtiget, worauf das Gold fest auf der Oberfläche haftet. Diese Vergoldung wird nachher einer mechanischen oder chemischen Wirkung unterworfen, um ihr Glanz, mattes Aussehen oder Farbe, je nachdem es erforderlich ist, zu geben.

Man hat häufig den Versuch gemacht, sich bei der Vergoldung mechanischer Verfahrungsarten zu bedienen, wobei man kein Quecksilber gebraucht, indem man nämlich Goldpulver oder sehr dünnes Blattgold anwendete. Auch Auflösungen des Goldes in Aether hat man gebraucht. Endlich hat man den Versuch gemacht, Messing durch Eintauchen in Goldauflösungen, welche so neutral als möglich waren, zu vergolden. Aber bei diesen Verfahrungsarten, vorzüglich der ersten, erhält man bei Weitem nicht so dauerhafte Vergoldungen wie bei Anwendung von Quecksilber.

Sobald ich nun anfing mich mit den Eigenschaften des elektrischen Stromes zu beschäftigen, schien mir dieses Agens mit Nutzen auf die Vergoldung der Metalle angewendet werden und mit Vortheil das Quecksilber ersetzen zu können. Wirklich gestattet das Quecksilber, indem es das Gold auflöst, den Molecülen dieses Metalles allmählig in die metallische Oberfläche einzudringen, auf der das Amalgam ausgebreitet ist, wenn man durch die Wirkung der Hitze die Goldtheilchen isolirt, indem man die Quecksilbertheilchen verflüchtiget, während, wenn man selbst sehr feines Goldpulver oder sehr dünnes Blattgold anwendet, die Cohäsion des Metalles dem vollkommenen Eindringen widersteht, welches so nöthig ist, um die Vergoldung dauerhaft zu machen. Nun scheint mir aber der bei Anwendung von Quecksilber erhaltene Vortheil auch bei Anwendung des elektrischen Stromes erhalten werden zu können. Wirklich

führt der elektrische Strom, indem er eine Goldauflösung zersetzt, das metallische Gold, Theilchen für Theilchen, auf das Metall, welches als negativer Pol dient, und kann so dasselbe vergolden, indem er bewirkt, dass das Gold in die Oberfläche des Metalles eindringt.

Geleitet durch diese Ideen versuchte ich vor ungefähr funfzehn Jahren, den Strom einer starken Säule durch eine Auflösung von Chlorgold streichen zu lassen, indem ich am positiven Pole einen Platindraht und am negativen Pole das zu vergoldende Metall anbrachte. Meine ersten Versuche waren nicht glücklich. Ich konnte nur Platin auf diese Weise vergolden, was von sehr geringem Nutzen war. Zwar war diese Vergoldung sehr schön und die genauesten Kenner hielten das auf diese Weise vergoldete Platin für Gold. Messing und Silber aber zu vergolden gelang mir nicht. Die chemische Wirkung der immer sehr sauren Goldauflösung auf diese Metalle löste sie selbst auf und hinderte das Gold, auf ihrer Oberfläche zu haften.

Ich hatte schon darauf Verzicht geleistet, diese Versuche zu erneuern, als ich bei Combination zweier vor einigen Jahren von Becquerel entdeckter Classen von interessanten Thatsachen, in ihnen das Mittel gefunden zu haben glaubte, die chemische Wirkung der elektrischen Ströme auf das Vergolden anzuwenden. Die erste Classe dieser Thatsachen ist die, welche die Wirkung schwacher elektrischer Ströme begreift, um Zersetzungen so wie die Bildung anderer Verbindungen zu bewirken. Die zweite Classe begreift Thatsachen, die man bei Anwendung von Scheidewänden aus Blase oder Goldschlägerhäutchen, um die nach einander von demselben Strom durchlaufenen Auflösungen zu trennen, beobachtete. Bekanntlich kann der Strom auf diese Weise durchgehen, ohne dass sich die Auflösungen vermischen.

Es lässt sich leicht begreifen, wie die erste Kategorie von Thatsachen mich darauf leitete, dass es besser sei, um das Gold, Theilchen für Theilchen, auf die zu vergoldende Fläche aufzutragen, schwache als starke Ströme anzuwenden. Die zweite gestattete mir einen sehr grossen Nachtheil zu vermeiden, welchen die Anwendung meines ersten Verfahrens veranlasste. Indem ich bei diesem Verfahren die beiden Pole der Säule in die Goldauflösung brachte, machte ich das zu vergoldende

Metall zum negativen Pol und war genöthigt, einen Platin- oder Golddraht als positiven Pol anzuwenden, um die Reinheit meiner Auflösung durch die Anwendung eines angreifbaren Metalles nicht zu beeinträchtigen. Nun machte aber dieser Platin- oder Golddraht mit dem Messing oder Silber, das ich am negativen Pole anbrachte, ein Paar aus, in welchem diese letzteren Metalle eine elektrische Rolle spielten, entgegengesetzt derjenigen, zu welcher ich sie bestimmte, als ich sie an dem negativen Pole anbrachte. Diess erleichterte die Wirkung der Säure der Goldauflösung, also eine Wirkung, welche auf alle Weise vermieden werden musste. In der That führte dieselbe den doppelten Nachtheil herbei, dass sie den zu vergoldenden Gegenstand, indem sie ihn angriff, veränderte und das Gold hinderte, darauf zu haften.

Nach verschiedenen Versuchen gelang es mir auf folgende Weise, die oben angeführten Principien auf das Vergolden anzuwenden. Ich brachte den zu vergoldenden Gegenstand, Silber oder Messing, in eine sehr verdünnte Goldauflösung, welche in einem cylinderförmigen Sacke aus Goldschlägerhäutchen oder Blase enthalten war. Ehe man sich des Sackes bedient, muss man ihn mit Wasser anfüllen, um ihn gehörig anzufeuchten und seine Theile ganz geschmeidig zu machen und um sich zu überzeugen, dass er auch nicht das kleinste Loch hat, durch welches die Flüssigkeit ausströmen könnte. Hat man die Goldauflösung in den Sack gegossen, so bringt man ihn in einen mit Wasser angefüllten Glasbecher, das mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuert ist. In diese Auflösung taucht man ein Zinkblech, dem man die Gestalt eines hohlen Cylinders geben kann, welcher den cylinderförmigen Sack umschliesst. Dieses Zinkblech steht durch einen Metalldraht mit dem zu vergoldenden Gegenstande in Verbindung, und man hat auf diese Weise ein Paar, in dem dieser Gegenstand die Rolle des negativen Metalles spielt. Der schwache Strom, welchen dieses Paar erzeugt, ist hinreichend, um die Goldauflösung zu zersetzen. Das Gold begiebt sich zu dem in dieser Auflösung befindlichen Metalle und das Zink löst sich in dem nur wenig angesäuerten Wasser auf, ohne dass sich wegen der Scheidewand aus Goldschlägerhäutchen die beiden Flüssigkeiten mit einander vermengen. In vielen Fällen habe ich auch das

angesäuerte Wasser in den Sack gebracht und die Goldauflösung ausserhalb desselben. Ein massiver Cylinder von Zink taucht dann in das angesäuerte Wasser und der zu vergoldende Gegenstand befindet sich auswendig in der Goldauflösung. Besonders habe ich auf diese Weise das Innere einer silbernen Schale vergoldet. Zuerst bringt man den mit der sauren Auflösung, in die das Zink eingetaucht ist, angefüllten Sack hinein, nachher füllt man den leeren Raum zwischen dem Sacke und dem Gefässe mit der Goldauflösung an und stellt endlich die metallische Verbindung zwischen dem Zink und dem zu vergoldenden Gefässe her.

Das so eben angegebene Verfahren wurde zum Vergolden von Silber und Messing in Anwendung gebracht. Die von mir angestellten Versuche, diese Art des Vergoldens auch auf das Eisen anzuwenden, sind bisher fruchtlos gewesen. Das Eisen wird, wenn es mit dem Zink ein Paar ausmacht, nicht negativ genug, dass das Phänomen gehörig erfolgen könnte *).

Es bleibt mir noch übrig, einige besondere Umstände und die verschiedenen Details der Ausführung anzugeben, auf die ich durch eine Beobachtung verbunden mit einigen theoretischen Ansichten geleitet wurde.

Zuerst vergoldete ich Messing- und Silberdraht und die Operation ging sehr gut vor sich. Nicht so gewiss war ich, ob mir auch Gegenstände von unregelmässigen Formen und deren Oberflächen Puncte darbieten, welche in verschiedenen Entfernungen von der umgebenden Haut gelegen sind, gelingen würden. Ich fürchtete, dass in diesem Falle der elektrische Strom, welcher gewöhnlich den kürzesten Weg einschlägt, das Gold nur auf die dem Zinke zunächst gelegenen Puncte der zu vergoldenden Oberfläche bringen würde und dass die Vergoldung so nur theilweise und nicht gleichförmig verbreitet werden würde. Indessen trieb mich eine Betrachtung zur Ausdauer an. Ich

*) Um Eisen zu vergolden, brauchte man nur zuvor auf seiner Oberfläche den Absatz einer Silber- oder Kupferschicht zu bewirken, indem man es in die Auflösung eines dieser Metalle tauchte. Nachher könnte man es vergolden wie man das Silber oder das Kupfer vergoldet. Ich habe noch keinen Versuch dieser Art gemacht, zweifle aber nicht, dass er gelingen wird.

hatte in einer meiner ersten Abhandlungen über die Elektricität ein Gesetz aufgestellt, welches seitdem alle Physiker angenommen haben und das beständig durch Thatsachen bestätigt worden ist, dass nämlich der elektrische Strom um so leichter aus einer Flüssigkeit in ein Metall oder aus einem Metall in eine Flüssigkeit übergeht, als das Metall sich leichter von der Flüssigkeit chemisch angreifen lässt. Nun lassen sich aber in dem vorliegenden Falle das in die verdünnte Goldauflösung eintauchende Silber oder Messing leichter von der Flüssigkeit angreifen als das Gold selbst. Es geht daraus hervor, dass, sobald der eingetauchte Theil nicht ganz vergoldet ist, der Strom diejenigen Puncte aufsucht, wo das zu vergoldende Metall noch unbedeckt ist, um sie zu durchlaufen und das Gold darauf abzusetzen, indem es in dieselben eindringt, wie weit auch immer der Weg ist, den er in der Flüssigkeit zu durchlaufen hat. Der Versuch hat diese theoretische Vermuthung vollkommen bestätigt. Nicht allein Platten, deren Puncte sich nicht alle wie die der Drähte in gleicher Entfernung von der umgebenden Haut befanden, sondern auch weit complicirtere Gegenstände, wie z. B. Caffeelöffel, Uhrgehäuse u. s. w., nahmen die Vergoldung auf alle Theile ihrer eingetauchten Oberfläche an.

Um die Verbindung zwischen dem in die Goldauflösung eingetauchten zu vergoldenden Gegenstande und dem in die saure Auflösung getauchten Zink herzustellen, bediene ich mich eines feinen Silber- oder Platindrahtes, welcher einestheils vermittelst eines dicken Kupferdrahtes mit dem Stücke Zink in Verbindung steht und der an seinem andern Ende an einen Punct des zu vergoldenden Gegenstandes befestiget ist. Diesen Punct muss man von Zeit zu Zeit verändern; denn wenn er immer derselbe bliebe, so würde er nicht vergoldet werden. Es ist aber hinreichend, dass die metallische Berührung zwischen der Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes und dem Drahte, welcher mit dem Zink in Verbindung steht, in sehr geringer Ausdehnung stattfindet, wenn der Strom entstehen und der Gegenstand vergoldet werden soll. Nichts ist daher leichter als diesen Punct zu verrücken.

Die saure Lösung, in welche das Zink taucht, muss ausserordentlich verdünnt sein; denn je schwächer der Strom ist, desto besser gelingt die Operation. Fünf oder sechs Tropfen

Säure in ein Glas mit Wasser von gewöhnlicher Grösse gebracht, reichen hin, um dieses Wasser gehörig anzusäuern. Ich habe bemerkt, dass es besser ist, bei Vergoldung des Silbers Schwefelsäure anzuwenden, zum Wenigsten gelang es eben so gut als mit Salpetersäure, und doch hat erstere den Vortheil, dass sie das Silber nicht schwärzt, wenn bei Verlängerung der Operation ein wenig davon durch das Goldschlägerhäutchen in die Goldauflösung übergeht. Die Salpetersäure ist dagegen bei dem Vergolden von Messing oder Kupfer vorzuziehen, erstens weil, wenn sie auch in die Goldauflösung übergeht, sie nur das bewirkt, dass sie die zu vergoldende Oberfläche besser reinigt, sodann weil ihre Wirkung auf das Zink einen Strom von grösserer Intensität erzeugt. Weil nun eben bei einem aus Zink und Messing bestehenden Plattenpaare die elektro-chemische Differenz zwischen den beiden Metallen geringer ist als bei einem aus Zink und Silber bestehenden Plattenpaare, so ist es, damit das Messing völlig negativ sei, vortheilhaft, wenn die chemische Wirkung der Auflösung, in welcher das Zink sich befindet, auf letzteres einen, wenn auch nicht der Menge nach beträchtlicheren, zum Wenigsten doch hinsichtlich der Intensität oder Tension stärkeren Strom erzeugt. Nun übertrifft aber eine Auflösung von Salpetersäure in dieser Hinsicht eine Auflösung von Schwefelsäure.

Es ist nicht nöthig, dem Zink eine grosse Oberfläche zu geben. Man kann es, indem man es vermittelst eines Fadens schwebend erhält, mehr oder weniger eintauchen und es herausbringen, wenn man bemerkt, dass der Strom stark genug ist. Die Stärke des Stromes beurtheilt man nach der Menge des sich auf dem zu vergoldenden Gegenstande entwickelnden Gases. Es muss sich davon so wenig als möglich entwickeln; denn eine zu starke Gasentwickelung hat den grossen Nachtheil, dass sie das Gold hindert, sich gehörig abzusetzen, oder dass sie die Theilchen, wenn sie anfangen sich abzusetzen, wieder davon losmacht. Dieser Nachtheil ist vorzüglich an den scharfen Kanten und im Allgemeinen an den winkeligen Partien der zu vergoldenden Gegenstände bemerklich. Diese Theile lassen sich gewöhnlich nicht so gut vergolden, als die von runder Gestalt. Man muss sie oft von Neuem vergolden, indem man ausserordentlich schwache Ströme anwendet. Ich

bemerke noch ausserdem, dass die Anwendung von destillirtem Zink der des gewöhnlichen käuflichen Zinkes sehr vorzuziehen ist. Das destillirte Zink giebt bei gleicher Oberfläche einen stärkeren Strom; es ist daher nicht nöthig, ihm eine so grosse Oberfläche zu geben. Es wird ferner durch die saure Auflösung, wie ich es vor zehn Jahren gezeigt habe, nur dann angegriffen, wenn die Säule geschlossen ist, weswegen es sich nicht unnöthiger Weise abnutzt. Ausserdem kann, wenn ein wenig Gold durch das Goldschlägerhäutchen in die saure Auflösung kommt, worein es eintaucht, ersteres leichter wieder daraus entfernt werden. Bei Anwendung von käuflichem Zink bildet sich in der sauren Auflösung, mit der es umgeben ist, ein wenig Goldpurpur, welcher wahrscheinlich von dem Zinn herrührt, welches nichtdestillirtes Zink immer in geringer Menge enthält. Uebrigens gelingt die Operation eben so gut mit gewöhnlichem als mit destillirtem Zink; der Vorzug, welchen man einem von beiden giebt, wird blos durch die Rücksicht auf Ersparung bestimmt, worüber nur eine vieljährige Praxis entscheiden kann.

Die Oberfläche des zu vergoldenden Metalles kann polirt oder auch blos gereinigt werden. Im ersteren Falle erfolgt die Vergoldung weit leichter. Sie zeigt schon nach der Operation vollen Glanz, und man braucht sie blos mit feiner Leinwand und Leder zu reiben, um ihr allen den Glanz, dessen sie fähig ist, zu geben. Man braucht den Polirstahl nicht. Im zweiten Falle dauert die Operation länger und die Vergoldung ist ganz der ähnlich, die man beim Verflüchtigen des Quecksilbers aus dem Amalgame erhält, mit dem man die zu vergoldende Fläche bedeckt hat. Man muss sie poliren, um sie glänzend zu machen, kurz, man kann ihr dasselbe Aussehen geben, das man der durch Quecksilber bewirkten Vergoldung giebt. Vielleicht hat das zweite Verfahren den Vortheil, eine dauerhaftere Vergoldung zu geben. Uebrigens habe ich es bis jetzt nicht bemerken können, und wenn man einer von den beiden Verfahrungsarten den Vorzug geben muss, so gebe ich ihn, sowohl hinsichtlich der Wohlfeilheit als der Schnelligkeit, der Verfahrungsart, bei der man die zu vergoldende Oberfläche gehörig polirt, ehe sie dieser Operation unterworfen wird.

Folgendes ist genau der Gang der Operationen, um die

Vergoldung zu bewirken. Ich befestige den zu vergoldenden Gegenstand an dem an das Zink angebrachten Metalldraht von Silber oder Platin, feuchte diesen Gegenstand einen Augenblick in angesäuertem Wasser an, um von seiner Oberfläche, welche polirt oder blos geschliffen ist, jede fremdartige Substanz, allen Staub, welcher darauf haftet, wegzunehmen. Ist der Gegenstand von Silber, so tauche ich ihn in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, ist er dagegen von Messing, in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser *). Nach diesem Bade tauche ich den Gegenstand ganz, oder, wenn er zu gross ist, theilweise in die Goldauflösung, lasse ihn darin eine oder zwei Minuten, tauche ihn nachher von Neuem in angesäuertes Wasser und trockne ihn mit feiner Leinwand, indem ich ihn etwas stark reibe. Dieselbe Reihe von Operationen nehme ich nochmals vor, das Bad im angesäuerten Wasser, das Eintauchen in die Goldauflösung, das zweite Bad in dem angesäuerten Wasser, nachher das Reiben mit Leinwand. Es ist hinreichend, diese Reihe von Operationen zwei- oder dreimal zu wiederholen, wenn die zu vergoldende Oberfläche gehörig polirt und geglättet worden ist. Man muss sie aber fünf- bis sechsmal wiederholen, wenn diese Oberfläche blos gereinigt wurde, ohne geglättet worden zu sein. Ist der zu vergoldende Gegenstand zu gross, um ganz in die Goldauflösung getaucht zu werden, so ist es besser, statt beständig denselben Theil einzutauchen, zwischen zwei Theilen zu wechseln, zuerst den einen einzutauchen, nachher den andern, den ersten wieder vorzunehmen, nachher den zweiten und

*) Ich fand es vortheilhaft, ihn einen Augenblick mit einem in dieselbe Auflösung tauchenden Zinke in diesem angesäuerten Wasser in Berührung zu bringen. Die Entwickelung von Wasserstoffgas, welche auf der zu vergoldenden Oberfläche vor sich geht, trägt dazu bei, sie noch besser zu reinigen und sie geeigneter zu machen, sich mit der Vergoldung zu bedecken. Es ist vortheilhaft, das Zink von der Auflösung, in die der zu vergoldende Gegenstand taucht, vermittelst eines mit derselben Auflösung angefüllten Sackes von Blase abzusondern, damit das sich bildende Zinkoxyd die erstere nicht verändere. Wenn der Gegenstand vergoldet worden ist, so ist es noch vortheilhaft, ihn beim Waschen in angesäuertem Wasser mit Zink in Berührung zu bringen. Die erfolgende Entwickelung von Wasserstoffgas macht die Vergoldung lebhafter und erleichtert den Absatz einer neuen Schicht, wenn man die Operation fortsetzen will.

so fort. Auf diese Weise verschmelzen die Vergoldungen der beiden Theile weit besser mit einander, und man bemerkt ihre Vereinigungspuncte nicht.

Die Farbe der Vergoldung scheint mir von mehreren Umständen abzuhängen. Erstens von dem Gehalte des aufgelösten Goldes. Sie ist um so röther, je mehr dieses Gold Kupfer enthält. Sie ist auch bei vollkommen reinem Golde röther auf Messing als auf Silber. Sie scheint mir auch dunkler zu sein, wenn die zu vergoldende Oberfläche vor der Operation blos gereinigt, aber nicht polirt wurde. Diess hängt, wie ich glaube, davon ab, dass die Goldtheilchen, indem sie sich auf eine etwas unebene und nicht vollkommen glatte Oberfläche absetzen, etwas gegen einander geneigt sind und ein Spielen des Lichtes erzeugen, ähnlich dem, welches im Innern eines vergoldeten Gefässes stattfindet, das heisst eine Reflection des Lichtes der Goldtheilchen gegen einander. Der Gehalt des Silbers hat auch auf die Farbe der Vergoldung Einfluss. Endlich schien es mir, dass, je mehr unter denselben Umständen die Goldauflösung verdünnt ist, desto dunkler die Vergoldung sei. Man kann daher alle diese Umstände dergestalt vereinigen, um bei der Vergoldung die Nüance, welche man wünscht, zu erhalten. Das am Feuer vor der Operation gereinigte Silber nimmt eine schönere Vergoldung an, als das blos polirte.

Endlich will ich noch erwähnen, dass ich beständig eine möglichst neutrale Goldauflösung angewendet habe, welche dergestalt mit destillirtem Wasser verdünnt war, dass in einem Cubikcentimeter Auflösung nur 5 Milligramme Gold enthalten waren. Ich habe bemerkt, dass mit dieser Auflösung die ersteren Vergoldungen weit schneller und im Allgemeinen glänzender hergestellt wurden. Wenn die Auflösung schon sehr gebraucht war, so ist es besser sie zu concentriren, als sie gänzlich zu erschöpfen, um so mehr, weil sie endlich einen ziemlichen Theil Gold enthält, welches bei längerer Wirkung der Blase oder des Goldschlägerhäutchens, die beide als animalische Substanzen reagiren, im metallischen Zustande niederfällt. Ich konnte 10 silberne Caffeelöffel mit 160 Cubikcentimeter Auflösung vergolden, welche folglich 800 Milligramme Gold enthielten. Die Auflösung war nach dieser Operation durchaus

nicht erschöpft, wie man an ihrer ziemlich gelblichen Farbe und an dem niederfallenden Goldpulver sehen konnte. Nimmt man aber an, dass die Vergoldung dieser zehn Löffel alles Gold der Auflösung erschöpft hätte, so machte diess 80 Milligramme Gold auf den Löffel, und rechnet man das Gramm fein Gold zu 4 Franken, was ein ziemlich hoher Preis ist, so machte diess 32 Centimen auf den Löffel. Hierzu muss man noch der Genauigkeit wegen die Kosten für die Bereitung der Goldauflösung rechnen, welche nicht sehr beträchtlich sind, so wie die noch geringeren, welche die Anwendung des Zinkes und der Säure verursacht, welche letztere zur Ansäuerung des Wassers dient. Diese Kosten werden aber durch das in der Auflösung zurückbleibende Gold, das ich nicht berechnet habe, mehr als gedeckt. Kurz, mit Ausschluss der Arbeit scheinen mir die Kosten der Vergoldung jedes Löffels nicht 30 bis 40 Centimen übersteigen zu dürfen. Uebrigens will ich diese Rechnung noch nicht für ganz richtig ausgeben. Die Praktiker allein können die Kosten des angegebenen Verfahrens genau bestimmen, wenn sie sich einige Zeit desselben bedient haben. Sie hängen auch von der Dicke der Goldschicht ab, wie sich leicht begreifen lässt. Auf den erwähnten zehn Löffeln war nur eine sehr dünne Schicht aufgetragen und sie hatten eine gelbgrüne Nüance, welche man gewöhnlich englische Goldfarbe nennt. Die Vergoldung des Messinges schien mir noch weniger kostspielig als die des Silbers. Sie wird weit schneller bewirkt und man braucht keine so dicke Schicht Gold aufzutragen, um die angemessene Farbe zu erhalten.

Man muss auch das Gold sammeln, welches an der Leinwand haften bleibt, mit der man jedesmal die zu vergoldenden Gegenstände abtrocknet, wenn man sie aus der Auflösung herausnimmt, so wie das, womit die Oberfläche der Blase oder des Goldschlägerhäutchens bedeckt ist, wenn dieselben einige Zeit zum Vergolden gedient haben. Es ist besser, die Blase oder das Goldschlägerhäutchen öfter zu erneuern, und man kann leicht das Gold aus denen, welche nicht mehr dazu gebraucht werden, erhalten, indem man sie mit der Leinwand, die man gleichfalls dabei gebraucht hatte, verbrennt.

Die verschiedenen nach diesem Verfahren vergoldeten Gegenstände sind silberne Drähte, Platten und Caffee-Löffel, mes-

singene Uhrgehäuse. Es ist mir selbst gelungen, einige Uhrräder zu vergolden; die Enden der Zähne vergolden sich gut, sie erhielten aber nicht die von den Uhrmachern gewünschte Farbe, welche sich begnügen, ihre messingenen Räder zu poliren, ohne sie zu vergolden. Ich glaube, dass jeder Gegenstand aus Messing oder aus Silber, welches auch seine Form sei, nach diesem Verfahren vergoldet werden kann. Man kann selbst eine Oberfläche theilweise vergolden, entweder indem man die Theile, welche man nicht vergolden will, mit Wachs bedeckt, oder indem man die Goldauflösung auf die zu vergoldenden Theile mit einem Pinsel aufträgt. Man kann auch durch die Vergoldung auf diese Weise Züge hervorbringen, deren Umrisse Buchstaben oder Figuren bilden. Auf diese Weise wurde auch bis oben herauf das Innere eines Kelches vergoldet, dessen ausgeschnittene Ränder nicht gestatteten, ihn ganz anzufüllen.

Es bleibt mir nur noch ein Wunsch übrig, nämlich der, dass das angegebene Verfahren sich durch die Erfahrung und Praxis als sehr anwendbar bewähren, dass die erhaltenen Vergoldungen dauerhaft sein und die Probe, sowohl des Gebrauches als der Zeit, aushalten mögen. Ich habe allen Grund zu hoffen, dass diess der Fall sein wird, weil diese Vergoldungen das stärkste Reiben aushalten. Indessen möchte es zu voreilig sein, es zu behaupten. Ich kann jedoch ohne Furcht, mir eine Blösse dadurch zu geben, versichern, dass die Ausübung des Verfahrens so leicht, so einfach, so wenig kostspielig ist, dass jeder Fabricant, jeder Handwerker selbst vergolden kann oder die Vergoldung durch irgend eine Person, die sein Vertrauen besitzt, machen lassen kann, ohne etwas anderes als zwei Glasbecher, ein wenig Zink, einige Säcke von Blase, Schwefelsäure und eine Goldauflösung nöthig zu haben, welche man selbst bereiten oder sie bei den Fabricanten chemischer Producte bereiten lassen kann. Auf jeden Fall aber bin ich, wenn die Bekanntmachung dieses Verfahrens die Folge hat, die Anwendung der Vergoldung durch Quecksilber, wenn auch nicht völlig zu beseitigen, doch wenigstens zu vermindern, da dieselbe für die Gesundheit der Arbeiter so gefährlich ist, mehr als entschädigt für die beträchtliche Zeit, welche ich diesen Untersuchungen gewidmet habe.

Zusatz zu der vorstehenden Abhandlung.

Seitdem vorstehende Abhandlung in den Druck gegeben worden ist, gelang es mir, einige Details über die Vergoldung auf nassem Wege zu erhalten, worauf ich am Anfange dieser Abhandlung anspielte. Ich glaube, dass es nicht ohne Interesse ist, hier dieses Verfahren zu beschreiben. Ich will nachher zeigen, worin es sich von dem meinigen unterscheidet und welches, meiner Meinung nach, die Unvollkommenheiten sind, die es darbietet und die seine allgemeine Anwendung gehindert haben. Folgende Details, welche eine genaue Vorstellung von dem erwähnten Verfahren geben, sind Auszüge aus dem *Jahresberichte* von Berzelius für das Jahr 1839.

„In England hat man angefangen, zum Vergolden anstatt Quecksilberamalgam auf trocknem Wege eine Auflösung von Goldoxyd in Kali anzuwenden, und hat gefunden, dass diese eben so gut und sicher vergoldet, weniger kostet und nicht der Gesundheit der Arbeiter, die sonst allzu oft durch die Quecksilberdämpfe zerrüttet wird, nachtheilig ist. Diese Angabe ist von Schubarth im Gewerbeinstitut zu Berlin geprüft und bestätigt worden *)."

„Man löst Gold in Königswasser, verdunstet die Lösung im Wasserbade bis zum Verflüchtigen der überschüssigen Säure, löst das Goldchlorid in seiner 130fachen Menge Wassers auf und setzt siebenmal so viel zweifachkohlensaures Kali hinzu, als das Goldchlorid an Gewicht betrug. Silber, Kupfer, Messing, Argentan und Eisen werden in einem kochenden Bade davon vergoldet. Beim Silber ist die Berührung mit einem polirten Eisendraht, der es elektro-negativ macht, erforderlich, so dass sich das Gold metallisch darauf niederschlägt, und Eisen bedarf der Bekleidung mit einem dünnen Kupferhäutchen, indem man es in eine verdünnte mit ein wenig Kochsalz vermischte Auflösung von Kupfervitriol taucht, bevor es eingelegt wird. Das Goldhäutchen wird hinreichend dick, um die Färbung mit einem Gemisch von Kochsalz, Salpeter und Alaun zu gestatten, welches jedoch für das Poliren dünner aufgelegt werden muss. Wenn die Goldauflösung zu erschöpft ist, um eine gute Vergoldung zu bewirken, so vermischt man sie mit Alkohol und

*) S. dieses Journal Bd. XI. S. 339.

kocht, wodurch das Gold metallisch und vollständig niederfällt, das man dann nach dem Auswaschen wieder in Goldchlorid verwandelt. Man kann darin das Alkali auch mit Salzsäure sättigen und hierauf das Gold mit schwefelsaurem Eisenoxydul ausfällen."

Durch eine andere Ideenverbindung geleitet, gelangte ich meinerseits zu dem angegebenen Verfahren, welches einige Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen hat, aber in mehreren Puncten, besonders in folgenden, sich davon unterscheidet:

1) Die Principien, worauf mein Verfahren beruht, sind rein physikalische, sie hängen alle von den Eigenschaften elektrischer Ströme ab. Das andere Verfahren ist seinem Wesen nach ein chemisches. Ich nenne daher das eine das elektrochemische, das andere das chemische Verfahren.

2) Das chemische Verfahren erfordert die Anwendung von doppeltkohlensaurem Kali und eine mehr oder weniger schwierige chemische Bereitung. Bei dem elektro-chemischen Verfahren wird die Goldauflösung unmittelbar angewendet, ohne eine andere Bereitung als einen mehr oder minder beträchtlichen Zusatz von Wasser.

3) Die Temperatur der Flüssigkeit, in welche die zu vergoldenden Gegenstände tauchen, muss bei dem chemischen Verfahren sehr hoch sein. Bei dem elektro-chemischen Verfahren operirt man in der Kälte, was sowohl hinsichtlich des Kostenpunctes vortheilhaft ist, als auch darum, weil bei zu vergoldenden zarten Gegenständen keine Verunstaltung stattfinden kann.

Die angegebenen Unterschiede würden an und für sich selbst nicht von der Art sein, dass sie einer dieser Verfahrungsarten vor der andern den Vorzug gäben, wenn nicht die Erfahrung bereits darüber entschieden hätte, dass das elektrochemische Verfahren hinsichtlich der Resultate wesentlich besser ist. Wirklich habe ich gehört, dass das chemische Verfahren schon zu Genf versucht und wieder aufgegeben worden ist, weil die dadurch bewirkte Vergoldung nicht glänzend und immer etwas matt ist. Ferner scheint sie nicht gleichförmig zu sein. Das darf auch nicht wundern, denn das Verfahren zeigte denselben Uebelstand, wie das, welches ich vor 15 Jahren, nur in einem etwas geringeren Grade, auffand, als ich in dieselbe Goldauflösung den zu vergoldenden Gegenstand, der als negativer

Pol einer Säule diente, und den positiven Pol derselben Säule tauchte. Dieser Uebelstand ist die Auflösung des zu vergoldenden Metalles in der Goldlösung und ferner die Oxydation oder Chlorung seiner Oberfläche.

Das Gold ist in einer Auflösung entweder als Chlorür oder als Oxyd enthalten. Wenn man ein Stück Messing, Kupfer oder von einem andern Metall in dieselbe taucht, um es zu vergolden, so wird das Goldoxyd oder Goldchlorür zersetzt, das zu vergoldende Metall verbindet sich mit dem Sauerstoff oder dem Chlor, seine Oberfläche wird daher angegriffen, was sie weniger geeignet zur Annahme der Vergoldung macht und bewirkt, dass diese Vergoldung weniger rein ist und matt scheint, wegen seiner Mischung mit dem gebildeten Oxyde oder Chlorüre. Bei dem elektro-chemischen Verfahren ist der Vorgang ein anderer. Der elektrische Strom zersetzt das Goldchlorür und das Wasser, worin es aufgelöst ist, er führt das Chlor und den Sauerstoff aus dem von der Blase umschlossenen Bereiche zu dem in eine andere Flüssigkeit getauchten Zink hin. Das Zinkoxyd und Zinkchlorür lösen sich in dieser letzteren Flüssigkeit auf, welche sich mit der Goldauflösung durchaus nicht vermengen kann. Letztere bleibt daher immer rein und unverändert. Andererseits begeben sich das Gold und der Wasserstoff zu dem zu vergoldenden Metalle, dessen Oberfläche auf diese Weise durch die Wirkung des Wasserstoffes vollkommen gereinigt wird und bereit ist das Gold aufzunehmen, welches zu ihm im reinsten metallischen Zustande kommt; denn der Wasserstoff hat ihm, wenn ihm noch einige Spuren davon blieben, allen Sauerstoff und alles Chlor entzogen, mit denen es noch hätte verbunden sein können. Die grössere Gleichförmigkeit der Vergoldung, welche das elektro-chemische Verfahren darzubieten scheint, rührt davon her, dass der elektrische Strom, wie ich bereits gezeigt habe, die fortgeführten Goldtheilchen an allen Stellen absetzt, wo das Metall blossliegt, bis es keine einzige mehr giebt, die nicht von dem Goldhäutchen bedeckt ist.

Die Möglichkeit in der Kälte zu operiren hat ausserdem, dass sie das Verfahren leichter, schneller und weniger kostspielig macht, auch noch den Vortheil, dass sie gestattet stellenweise zu vergolden und einfache Goldzüge auf die zu vergol-

denden Metalle aufzutragen, indem diejenigen Theile, welche keine Vergoldung annehmen sollen, mit Wachs bedeckt werden. Wenn man die Temperatur der Auflösung erhöhen müsste, so würde man schwer einen Ueberzug finden, welcher der Wirkung der Temperatur und der chemischen Wirkung der erhitzten Flüssigkeit widerstände.

Ob mir gleich die Data fehlen, um eine genaue Vergleichung anzustellen, so bin ich doch überzeugt, dass der Unterschied im Preise zwischen den beiden Verfahrungsarten sehr gross ist, sowohl wegen der Arbeit, welche bei dem elektrochemischen Verfahren geringer ist, als auch wegen Anwendung der Urstoffe, welche gleichfalls weit unbeträchtlicher ist. Vorzüglich bei leichten Vergoldungen, dergleichen in vielen Fällen verlangt werden, muss der Unterschied sehr merklich sein.

Wie dem auch sei, so wird die Erfahrung entscheiden, welche von diesen beiden Verfahrungsarten den Vorzug verdient. Besonders munterte mich zur Bekanntmachung der meinigen, sollte sie auch nur eine theilweise Anwendung finden, der Umstand auf, dass das rein chemische Verfahren nach einigen Versuchen wieder aufgegeben wurde und dass man fortfährt, Gebrauch von dem, welches auf die Anwendung des Quecksilbers sich gründet, in vielen Fällen zu machen, in denen, wie ich mich schon überzeugt habe, das elektro-chemische Verfahren mit Vortheil gebraucht werden kann.

Ich habe noch vergessen eine wesentliche Vorsichtsmaassregel anzugeben, dass nämlich der zu vergoldende Gegenstand niemals mit der Goldauflösung auch nur eine Secunde in Berührung kommen darf, ohne dass der elektrische Strom hergestellt wird. Diess ist vorzüglich beim Silber wichtig. Wenn man daher das Innere eines Gefässes vergoldet, indem man das angesäuerte Wasser und das Zink in eine Blase bringt, welche in das mit der Goldauflösung angefüllte Gefäss eintaucht, muss man diese Auflösung dergestalt giessen, dass die Flüssigkeit längs der äussern Oberfläche der Blase herabläuft und einen ununterbrochenen Strahl bildet, welcher den Strom leitet, sobald er den Boden erreicht. Gösse man sie so, dass die Auflösung die Wände oder den Boden des Gefässes erreichte, ehe die Blase mit ihr in Berührung wäre, so würden die erreichten

Theile nicht oder schlecht vergoldet werden, weil sie von der das Gold in Auflösung haltenden Säure angegriffen würden.

XXII.

Ueber das Fluor.

Von

G. J. KNOX.

(The Lond. and Edinb. Phil. Mag. März 1840. S. 192.)

1) Ueber die Isolirung des Fluors.

In einer über die Isolirung des Fluors von Thomas Knox und mir der königl. irländischen Akademie im Jahre 1836 *) überreichten Abhandlung bewiesen wir, dass wir Fluor in einem isolirten Zustande erhalten hätten, indem wir seine Wirkung auf Wismuth, Palladium und Gold zeigten. Da wir aber wegen unserer Art zu experimentiren ausser Stande waren zu bestimmen, welches die Natur des Fluors bei gewöhnlicher Temperatur sei, d. h. ob es fest, flüssig oder gasförmig sei, so glaubten wir durch die Wirkung der Elektricität auf das Fluor uns darüber belehren zu können, indem wir als positive Elektrode irgend eine Substanz gebrauchten, mit der dieser kräftige Körper keine chemische Verbindung eingänge.

Da seit der Erscheinung unserer Abhandlung sich Niemand mit diesem Gegenstande beschäftigt hatte, so betrachtete ich die endliche Lösung dieser Aufgabe als eine mir obliegende Pflicht. Aus diesem Grunde stellte ich folgende Versuche an:

Ein Stöpsel von Flussspath erhielt die angemessene Grösse, dass er in die Oeffnung eines der in unserer vorigen Abhandlung beschriebenen Gefässe von Flussspath passte. Der Theil des Stöpsels, welcher sich innerhalb des Gefässes befand, hatte die Gestalt eines Halbkegels, dessen Spitze fast bis auf den Boden des Gefässes reichte. Durch den Stöpsel wurden drei kleine Löcher senkrecht gebohrt, von denen eins durch den ganzen

---

*) S. dieses Journal B. IX. S. 119.

Stöpsel der Länge nach lief, die andern beiden sich blos durch den dritten Theil desselben erstreckten. In das erste wurde ein Platindraht hineingebracht, um als negative Elektrode zu dienen. In eins der zwei kleinen Löcher wurde ein dünner Platindraht gefügt, welcher um ein zur positiven Elektrode bestimmtes Stück Holzkohle befestigt war. In das andere Loch brachte ich Goldblatt, Lakmus oder irgend eine andere Substanz, auf die ich die Wirkung des Gases zu versuchen wünschte. Nach dieser Einrichtung wurde das Gefäss von Flussspath ungefähr bis zur Hälfte mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure angefüllt, von deren chemischer Reinheit ich mich vorher überzeugt hatte. Der Platindraht, welcher die negative Elektrode bildete, wurde ein wenig höher als die über dem Boden befindliche Spitze des Stöpsels angebracht, um den Wasserstoffblasen zu gestatten, durch das Loch im Stöpsel aufzusteigen, statt sich mit dem Fluor im Gefässe zu vermischen. Die Drähte wurden darauf mit den Polen einer constant wirkenden Batterie von sechzig Paar Platten in Berührung gebracht und die Wirkung zwei Stunden lang fortgesetzt. Am Ende dieser Zeit war das Lakmus geröthet und auf das Gold keine Reaction erfolgt, es hatte sich aber eine grosse Menge von Eisensubfluorid gebildet.

Bei dem nächsten Versuche bediente ich mich eines Stückes Holzkohle, aus dem das Eisen durch Sieden in Salpetersäure entfernt worden war. Bei diesem Versuche bildete sich kein Eisensubfluorid, aber das Gefäss enthielt Fluorsiliciumgas.

Bei einem dritten Versuche wurde ein Stück Holzkohle angewendet, welche zuvor von allen metallischen Unreinigkeiten befreit worden war, so wie auch vom Silicium, indem sie zuerst in reiner Salpetersäure und nachher in Fluorwasserstoffsäure bis zum Sieden erhitzt wurde. Als ich diese gereinigte Holzkohle als positive Elektrode gebrauchte, erhielt ich keine unmittelbare Wirkung auf das Lakmuspapier. Nach einer zweistündigen Wirkung aber war es vollkommen gebleicht, während das Gold keine merkliche Veränderung erlitten hatte. Dass das Bleichen nicht von der Wirkung des Dampfes der Fluorwasserstoffsäure herrührte, ergab sich, als Lakmuspapier mehrere Stunden in dem Halse einer Platinretorte, aus der Fluorwasserstoffsäure überdestillirte, gelassen wurde.

Die Batterie blieb jetzt funfzehn Stunden lang in Wirk-

samkeit, und als nach Verlauf dieser Zeit das Gefäss untersucht wurde, so war das Lakmus verschwunden und das Goldblatt hatte eine starke Reaction erlitten, indem es eine dunkelbraune Farbe angenommen und sich in Kügelchen geballt hatte, als wäre es der Hitze ausgesetzt gewesen. Der Platindraht erlitt eine Reaction an denjenigen Theilen, wo er mit der Holzkohle in Berührung gewesen war, sonst aber nicht.

Wenn der die positive Elektrode bildende Platindraht durch den Stöpsel bis auf den Boden des Gefässes ging, stieg der Wasserstoff, statt durch das Loch im Stöpsel zu steigen wie im ersteren Falle, in den Recipienten, wo er bei Annäherung eines Lichtes explodirte, woraus sich ergab, dass er ohne Vermittelung der Hitze mit dem Fluor nicht in Verbindung tritt. Die Anwesenheit des Dampfes von Fluorwasserstoffsäure in dem Gefässe hinderte mich, durch andere Versuche zu bestimmen, in wie weit Fluor das Verbrennen unterhalte.

Um die Farbe des Gases zu bestimmen, wurde ein dem ersteren ähnlicher Stöpsel von Flussspath so eingerichtet, dass er in einen der früher beschriebenen durchsichtigen Recipienten von Flussspath passte. Das sich entwickelnde Gas erschien in dem Recipienten farblos.

Da wegen der Anwesenheit des Dampfes von Fluorwasserstoffsäure die Wirkung des Gases auf Glas nicht bestimmt werden konnte, so schmolz ich Fluorblei in einer gekrümmten Röhre von deutschem Glase (wie es bei der organischen Analyse gebraucht wird). Der mit der Holzkohle verbundene Draht wurde durch einen in dem einen Ende der Röhre befindlichen Korkstöpsel gebracht, der andere Platindraht wurde blos in das geschmolzene Fluorid getaucht. Als die Drähte mit der Batterie verbunden waren, begann eine starke elektrolytische Wirkung, es entwickelten sich mit Schnelligkeit an der Oberfläche der Holzkohle Gasblasen, die, sobald sie auf die Oberfläche des geschmolzenen Fluorbleies gekommen waren, augenblicklich auf das Glas wirkten. Das Lakmuspapier wurde nicht gebleicht, auch erfolgte keine Reaction auf das Goldblatt oder den Platindraht. Es bleibt noch zu beweisen übrig, ob das Fluor auf vollkommen trocknes Glas wirkt.

Schluss. Das Fluor, in einem isolirten Zustande erhalten, ist also ein farbloses Gas, das in jeder Hinsicht denen des Chlors

analoge Eigenschaften besitzt, indem es wie dieses eine starke Verwandtschaft zum Wasserstoffe und zu Metallen hat, ihm aber an negativ-elektrischer Stärke nachsteht.

2) Ueber eine Verbindung von Fluor und Selen.

Wenn der Dampf von Selen über geschmolzenes Fluorblei in dem Platinapparate geleitet wird, den ich beim Darstellen von Fluorkohlenstoff und Fluorcyan gebrauchte, so bildet sich Selenblei, und Krystalle, an Gestalt denen des Fluorkohlenstoffes ähnlich, werden in dem kalten Recipienten verdichtet. Diese Krystalle sind in starker Fluorwasserstoffsäure löslich. Sie werden bei einer hohen Temperatur unverändert sublimirt. Sie werden durch Wasser oder Säuren sogleich zersetzt, hinsichtlich welcher Eigenschaft sie mit dem Fluorschwefel und Fluorphosphor Aehnlichkeit haben.

XXIII.

Ueber die Bereitung einer Berlinerblau-Auflösung, welche als Saftfarbe und blaue Schreibtinte angewendet werden kann.

Von

KARL KARMARSCH.

(Im Auszuge aus den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins f. d. Königr. Hannover. 20. Lieferung.)

Ein Mittel zur Auflösung des käuflichen Berlinerblaues in seinem unverändertem Zustande, d. h. mit Beibehaltung seiner schönen blauen Farbe, war bisher nicht bekannt*). Im April 1837 haben indessen H. Stephen und E. Nash in London ein Patent für gewisse Verbesserungen in der Bereitung des Berlinerblaues genommen, worunter ein neues und sehr interessantes Verfahren vorkommt, welches den genannten Zweck vollkommen erfüllt. Die Angabe der Erfinder lautet folgendermaassen:

*) Die hin und wieder gegebenen Vorschriften zur Bereitung einer solchen Auflösung liefern das angebliche Resultat, wie der Verf. nachweist, nicht. D. Red.

„Man übergiesst das im Handel vorkommende Berlinerblau in einem irdenen Gefässe mit Salzsäure dergestalt, dass es von derselben ganz bedeckt ist. Auch Schwefelsäure kann angewendet werden; nur muss man diese, nachdem das Berlinerblau durch Vermischung mit der Säure weiss geworden ist, durch Zusatz eines gleichen Volumens Wasser verdünnen. Wenn das Blau 24 bis 48 Stunden lang mit der Säure gestanden hat, setzt man der Masse eine grosse Menge Wasser zu, rührt gut um, wartet bis die Farbe zu Boden gefallen ist, zieht die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab und wiederholt auf gleiche Weise mit frischem Wasser das Auswaschen so lange, bis die Waschflüssigkeit beim probeweisen Zusatze einer kleinen Menge von aufgelöstem blausaurem Eisenkali nicht mehr blau gefärbt wird, also keinen Eisengehalt mehr zeigt. Man bringt das so behandelte Blau auf ein Filter, wo man es gänzlich abtropfen lässt."

„Um dasselbe aufzulösen, versetzt man es mit *Kleesäure* (Sauerkleesäure, Oxalsäure), reibt es damit gut zusammen und fügt nach und nach kaltes (am besten destillirtes) Wasser zu, bis eine Auflösung von dem erforderlichen Grade der Verdünnung entstanden ist. Zur Darstellung einer concentrirten Berlinerblau-Auflösung wird gewöhnlich so viel Kleesäure erfordert, als dem sechsten Theile des Gewichtes des Berlinerblaues (letzteres trocken und vor der Behandlung mit Säure gewogen) gleich ist. Will man eine verdünnte Auflösung haben, so muss man mehr Kleesäure anwenden."

„Berlinerblau, welches nicht durch Ausziehung mit Säure vorbereitet worden ist, bedarf viel mehr Kleesäure, um aufgelöst zu werden, nämlich das Doppelte oder Dreifache seines eigenen Gewichtes; und selbst dann setzt es sich aus der Auflösung beim ruhigen Stehen wieder zu Boden, was nicht der Fall ist, wenn man Salzsäure oder Schwefelsäure auf die oben angezeigte Weise angewendet hat."

„Um aus der Berlinerblau-Auflösung eine Schreibtinte zu bereiten, welche durch chemische Mittel nicht ganz vertilgt wird, kocht man gleiche Theile Pottasche und Schellack mit Wasser, bis sich der Schellack ganz oder grösstentheils aufgelöst hat, reibt diese Flüssigkeit mit etwas Lampenschwarz

zusammen und vermischt sie endlich mit einer angemessenen Menge der obigen Berlinerblau-Auflösung."

Die im Vorstehenden beschriebene Methode, das Berlinerblau aufzulösen, bietet in rein chemischer wie in technischer Hinsicht ein grosses Interesse dar. In letzterer Beziehung fällt der Gedanke zuerst auf eine Anwendung dieser Auflösung zum Färben der Stoffe aus Wolle, Baumwolle etc.; aber es ist erst noch ein Mittel ausfindig zu machen, wodurch die Farbe auf den in der blauen Flüssigkeit behandelten Zeugen befestigt wird, so dass sie sich nicht mit Wasser wieder auswaschen lässt. Zum Färben (Anstreichen) der blauen Taffet- und Blumen-Papiere taugt die Auflösung sehr gut, wenn man sie, gleich andern zu diesem Zwecke gebrauchten Farben, mit Gummi versetzt. Als Schreibtinte gebraucht, fliesst die Berlinerblau-Auflösung (mit oder ohne Gummi-Zusatz) vollkommen leicht und gut aus der Feder und giebt eine feurig blaue Farbe, wenn man sie so weit durch Wasserzusatz verdünnt hat, dass sie nicht zu blass ist und doch in den dicken Strichen keinen Kupferschimmer beim Eintrocknen annimmt. Allein diese blaue Tinte wird natürlich durch Alkalien zerstört. Bei kalligraphischen Arbeiten, wo es auf die Fähigkeit der Tinte, den Alkalien zu widerstehen, nicht ankommt, wird man sie übrigens vollkommen brauchbar finden. Als blaue Saftfarbe zum Illuminiren kann sie ebenfalls sehr gut dienen.

Ueber die Menge von Kleesäure, welche zur Auflösung des Berlinerblaues erfordert wird, so wie über das Verhalten der Auflösung und des in ihr befindlichen kleesauren Berlinerblaues, enthalten die Angaben der Erfinder theils sehr unvollständige Nachrichten, theils gar nichts. Es schien mir interessant, diese Puncte durch einige Versuche etwas mehr in das Licht zu setzen und zugleich zu ermitteln, ob und in wiefern die vorläufige Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure wirklich unerlässlich sei.

Die Erfinder scheinen anzunehmen, dass die eben genannten zwei Säuren dem käuflichen Blau einen bedeutenden Theil des in ihm enthaltenen Eisenoxyds entziehen müssten. Für diese Ansicht schien sich, nach dem, was in der Chemie über das Berlinerblau bekannt ist, wenig Wahrscheinlichkeit darzubieten. Dagegen ist offenbar, dass die Ausziehung mit Salz-

säure oder Schwefelsäure von wesentlichem Nutzen sein werde, wenn man etwa eigentliches *Berlinerblau* und nicht *Pariserblau* anwendet, nämlich zur Entfernung der in ersterem befindlichen Thonerde. Man kann aus der Patent-Beschreibung nicht ersehen, ob die Erfinder die eine oder die andere Art der käuflichen Farbe angewendet haben. Jedenfalls würde es sehr unzweckmässig sein, Berlinerblau zu gebrauchen, wenn man bei dem (zwar theurern aber viel farbereichern) Pariserblau die vorläufige Behandlung mit Säure ersparen könnte. Es ist bekannt, dass, wenn diese Farben mit einer nicht vollständig oxydirten Eisen-Auflösung bereitet und nach der Fällung erst an der Luft völlig blau geworden sind, sich in ihnen eine gewisse Menge des sogenannten *basischen Berlinerblaues* befindet, welches einen Ueberschuss von Eisenoxyd enthält. Diesen letzteren wegzuschaffen konnte vielleicht eine wesentliche Bedingung der Auflöslichkeit sein, wodurch die Ausziehung mit Salzsäure oder Schwefelsäure gerechtfertigt würde. Ich überzeugte mich jedoch durch den Versuch, dass käufliches Berlinerblau und Pariserblau bei dieser Behandlung nur eine sehr wenig eisenhaltige Flüssigkeit lieferte, und beschränkte daher meine folgenden Versuche zunächst auf die Anwendung von ganz reinem *Pariserblau*, welches im käuflichen Zustande verbraucht wurde, ohne weder mit Salzsäure noch mit Schwefelsäure in Berührung gesetzt zu werden.

Als ich 6 Loth Pariserblau, zu feinem Pulver gerieben, mit 1 Loth krystallisirter Kleesäure innig vermengte, 2 Pfund destillirtes Wasser unter fortgesetztem Reiben hinzufügte und die Mischung dann 24 Stunden lang stehen liess, verwandelte sich dieselbe in eine Art von dickem Sirup. Dieser, mit 2 Pfund Wasser ferner verdünnt, gab eine scheinbar ziemlich vollkommene Auflösung, welche jedoch, als sie durch Druckpapier filtrirt wurde, einen beträchtlichen unaufgelösten Rückstand auf dem Filter liess. Das Durchgelaufene war eine tiefblaue Flüssigkeit, welche, um als hellblaue Schreibtinte brauchbar zu sein, noch mit ziemlich viel Wasser vermischt werden musste. *Der auf dem Papier-Filter gebliebene dicke Brei hatte die Eigenschaft, sich in einer grösseren Wassermenge zu einer dunkelblauen Flüssigkeit aufzulösen*, welche, ohne einen Rückstand zu lassen, durch Papier filtrirt werden konnte. Es war

hieraus zu schliessen, dass die Auflösung nur wegen Mangel an Wasser nicht gleich anfangs vollständig stattgefunden hatte.

Um zunächst etwas genauer zu finden, in welcher Menge das Pariserblau von Wasser aufgelöst werde, wenn man dieses in Verbindung mit einem grössern oder geringern Antheile Kleesäure anwendet, bereitete ich folgende fünf Mischungen:

No. I. 6 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.
No. II. 6 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 128 Th. Wass.
No. III. 2 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.
No. IV. 2 Thl. Pariserblau, 1 Th. kryst. Klees. 64 Th. Wass.
No. V. 8 Thl. Pariserblau, 16 Th. kryst. Klees. 256 Th. Wass.

Das fein gepulverte Pariserblau wurde mit der Kleesäure durch Zusammenreiben genau vermengt, dann das Wasser unter fortwährendem Reiben portionenweise zugesetzt. Nachdem alle diese Mischungen 24 Stunden, unter öfterem Umrühren, gestanden hatten, filtrirte ich sie durch doppeltes Druckpapier. Auf dem Filter blieb von No. III nur ein dünner blauer Ueberzug, dagegen von den übrigen Proben mehr oder weniger eines dicken Schlammes, der sich in grösserer Wassermenge beinahe gänzlich auflösen liess. Besonders bedeutend war die Menge dieses Rückstandes von den Proben No. I, II und V, obschon namentlich bei No. V die Flüssigkeit vor dem Filtriren eine fast vollkommene Auflösung zu sein schien. Es war aus diesem Umstande zu schliessen, dass die Abscheidung eines Theiles Berlinerblau erst während der Zeit, die über dem Filtriren verfloss, stattgefunden hatte. Diese Annahme bestätigte sich durch das Verhalten der durch das Filter gegangenen Flüssigkeiten. Nachdem nämlich alle diese Flüssigkeiten drei Tage lang in Ruhe gestanden hatten, wurden sie auf's Neue durch doppeltes Druckpapier filtrirt, und nun gingen nur No. I und III fast ohne Rückstand und mit tiefblauer Farbe durch; No. II, IV und V aber setzten auf dem Filter von Neuem eine bedeutende Menge sirupartigen Schlammes ab, welcher im äussersten Grade langsam filtrirte, wobei das Durchlaufende mehr hellblau war und allmählig immer blässer wurde. Von allen den filtrirten Flüssigkeiten wurden genau abgewogene Mengen in der Wärme abgedampft und der trockene Rückstand wieder gewogen. Dabei waren die Resultate in mehreren Hinsichten sehr verschieden. N. I, II, III und IV wurden durch die Con-

centration sirupartig und trockneten endlich zu einer erdartigen, nicht krystallinischen, in Wasser wieder auflöslichen Masse ein, welche bei No. I dunkelblau mit starkem Kupferschimmer, gleich feinem Pariserblau, bei No. II, III und IV schmuzigblau, mit vielen weissen Theilchen (ausgeschiedener Kleesäure) vermengt war. In der Auflösung No. V dagegen schlug sich, als sie kaum bis auf die Hälfte verdampft war, alles Blau in loser Pulvergestalt nieder, während die über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit farblos erschien, und nachdem ein Theil der letzteren abgegossen war, schoss bei weiterem Abdampfen Kleesäure in grossen blaugefärbten Krystallnadeln an. An der Wand der Abdampfschale zeigten sich in der daselbst abgesetzten unkrystallisirten Kruste von Kleesäure viele braungelbe Flecken eines Eisenoxydsalzes, die Säure hatte mithin Eisenoxyd aus dem Berlinerblau ausgezogen. Diess ergab sich noch deutlicher dadurch, dass bei dem höchst langsam fortschreitenden Abtropfen des auf dem Filter gebliebenen Schlammes zuletzt blos eine grünlichgelbe, stark saure und eisenhaltige Flüssigkeit durchging. Tausend Gewichttheile der vier zuerst genannten Auflösungen hinterliessen folgende Mengen trocknen Rückstandes:

No. I.	13 Theile.
No. II.	$15\frac{1}{4}$ „
No. III.	$7\frac{7}{8}$ „
No. IV.	22 „

Nimmt man an (was in Ermanglung eines sichrern Anhaltpunctes erlaubt sein mag), dass in den zwei Mal filtrirten Auflösungen das Verhältniss zwischen Wasser und Kleesäure noch das nämliche gewesen sei, wie bei der Bereitung der blauen Flüssigkeiten (No. I und III = 256: 1; No. II = 128: 1; No. IV = 64: 1), und berechnet man in den Abdampfungs-Rückständen (wegen der angewendeten Wärme) die Kleesäure im verwitterten Zustande, wo ihre Krystalle $28\frac{1}{2}$ Procent Wasser verloren haben: so ergiebt sich für die der Abdampfung unterworfenen Flüssigkeiten folgende Zusammensetzung in 1000 Theilen:

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.
Wasser	985,90 —	982,56 —	991,02 —	973,67
Kryst. Kleesäure	3,85 —	7,68 —	3,87 —	15,21
Pariserblau	10,25 —	9,76 —	5,11 —	11,12
	1000	1000	1000	1000.

Können nun gleich, wie schon bemerkt, diese Zahlen nicht als völlig zuverlässig gelten *), so lehren sie doch: 1) dass die grösste Menge von Pariserblau, welche die Kleesäure bei diesen Versuchen bleibend aufgelöst hatte, nahe das Dreifache der krystallisirten Säure und nicht viel über 1 Procent des Wassers betrug (No. I). — 2) Dass eine grössere Säuremenge (eine concentrirtere Auflösung von Kleesäure) nichts oder sehr wenig dazu beiträgt, die Quantität des aufgelösten Pariserblaues zu vermehren (No. II und IV), wobei schon die sichtbare Ausscheidung der Säure in dem Abdampfungs-Rückstande den Beweis liefert, dass ein grosser Theil Kleesäure als unnütze Beimengung vorhanden, d. h. nicht mit dem Pariserblau in Verbindung getreten war. — 3) Dass die Auflösung Nr. III nur darum ärmer an blauem Farbstoffe war als No. I, weil bei jener, als sie bereitet wurde, zu wenig Pariserblau vorhanden gewesen war.

Um nun ferner zu ermitteln, ob es nicht durch Abände-

*) Die Flüssigkeit No. III, welche von allen am wenigsten Rückstand in den beiden Filtrationen gelassen, hätte, nach dem angewendeten Verhältnisse der Materialien, bestehen müssen aus 988,42 Wasser, 3,86 kryst. Kleesäure, 7,72 Pariserblau. Es würde hieraus folgen, dass 2,61 des letztern, oder der dritte Theil, sich abgeschieden habe, wenn nicht mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen wäre, dass die Rückstände vom Filtriren mehr Kleesäure enthielten, als aus dem Verhältnisse der in ihnen befindlichen Menge Flüssigkeit allein folgt. Die Auflöslichkeit dieser Rückstände im Wasser scheint nämlich ziemlich sicher darauf hinzuweisen, dass sie nicht Gemenge von ein wenig Kleesäure-Auflösung mit unverändertem Blau sind, sondern dass letzteres einen Antheil Kleesäure in chemische Verbindung aufgenommen hat. Unter dieser Voraussetzung aber würde in den obigen Zahlenangaben die Menge der Kleesäure als zu gross, und jene des Pariserblaues als zu klein dastehen. Die Entscheidung hierüber würde nur durch eine chemische Analyse an die Hand gegeben werden, deren Ausführung für den rein technischen Zweck der gegenwärtigen Versuche überflüssig erschien.

rung der Verhältnisse möglich sei, eine concentrirtere Auflösung von Blau zu gewinnen, wurden folgende Mischungen bereitet:

No. VI. 3 Theile Pariserblau, 1 Th. krystallisirte Kleesäure, 192 Th. Wasser;

No. VII. 6 Theile Pariserblau, 1 Th. kryst. Kleesäure, 360 Th. Wasser.

Beide wurden nach drei Tagen filtrirt und gaben dabei einen beträchtlichen Rückstand. Abgedampft hinterliess die Auflösung No. VI 14¼ Theile und No. VII 13⅛ Theile aus 1000 Flüssigkeit. In obiger Weise berechnet, wären also diese Auflösungen folgendermaassen zusammengesetzt gewesen:

	No. VI.	No. VII.
Wasser	983,78 —	986,10
Krystallis. Kleesäure	5,13 —	2,74
Pariserblau	11,09 —	11,16
	1000	1000.

Der Zweck, eine stärkere Auflösung von Blau zu gewinnen, ist also nicht erreicht worden und es geht aus den gegenwärtigen Resultaten, wenn man sie mit den obigen, No. I, II, III, IV und V, zusammenhält, entschieden hervor:

1) Dass eine sehr geringe Menge Kleesäure hinreicht, um das Pariserblau in Wasser auflöslich zu machen. 2) Dass das Verhältniss der Kleesäure zum Wasser ebenfalls nur sehr klein zu sein braucht, ja sogar eine starke Kleesäure-Auflösung weniger geneigt ist, Pariserblau aufzunehmen *). 3) Dass eine Auflösung der Kleesäure, welche 360 Theile Wasser gegen 1 Theil krystallisirter Säure enthält, eben so viel Blau aufnimmt, als eine solche, worin auf 1 Th. Säure nur 256, 192, 128 oder 64 Theile Wasser sich befinden. 4) Dass 1000 Ge-

*) Es scheint, dass diejenigen Auflösungen, welche am wenigsten Kleesäure enthalten, die beständigsten sind und nach längerer Zeit zwar einen geringen Bodensatz bilden, aber noch durchaus dunkelblau bleiben, wogegen die mit mehr Kleesäure bereiteten allmählig sich in zwei Schichten trennen, von welchen die obere (und kleinere) eine klare, blassgelbliche, Kleesäure und Eisen (aber kein Blau) enthaltende Flüssigkeit ist. Diese Veränderung bemerkte ich z. B. bei einer mit viel Kleesäure und etwas Gummi versetzten Auflösung, die als Tinte gebraucht werden sollte, und selbst bei einigen an Kleesäure ziemlich armen Auflösungen (No. III, IV), welche kein Gummi enthielten.

wichttheile Wasser in allen diesen Fällen nur 10 bis 11 Th. Pariserblau auflösen oder vielleicht ein wenig mehr, wenn die Vermuthung Grund haben sollte, dass etwas Kleesäure mit dem beim Filtriren nicht durchgegangenen Blau in Verbindung getreten ist.

Nachdem sich eine so geringe Auflöslichkeit des Pariserblaues, wie sie nach der dunklen Farbe der Auflösung kaum erwartet werden konnte, dargethan hatte, fand ich mich bewogen, zu der vorläufigen Behandlung des Blaues mit Salzsäure oder Schwefelsäure zurückzukehren, um zu sehen, ob sich etwa doch auf diese Weise eine erheblichere Menge der Farbe dem Wasser mittheilen liesse.

In dieser Absicht wurde zunächst eine Portion des in den vorhergehenden Versuchen angewendeten käuflichen Pariserblaues mit Salzsäure nach der Vorschrift behandelt, dann mit Wasser völlig ausgewaschen und wieder getrocknet. Eine andere Portion rieb ich mit dem 2½fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei, verdünnte diesen nach 24 Stunden mit Wasser und wusch ihn wiederholt durch Sedimentiren mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer war. Sodann wurden folgende zwei Mischungen bereitet, die ich nach Ablauf von zwei Tagen filtrirte:

No. VIII. 6 Theile des mit Salzsäure behandelten Blaues, 1 Th. krystall. Kleesäure, 256 Th. Wasser;

No. IX. 8 Th. des mit Schwefelsäure behandelten Blaues, 1 Th. krystall. Kleesäure, 256 Th. Wasser.

No. VIII liess beim Filtriren wenig unaufgelöste Theile und von 1000 Theilen der filtrirten Flüssigkeit beim Abdampfen 24⅓ Theil Rückstand.

Von No. IX wurde das Filter nur blau gefärbt, und 1000 Theile der durchgegangenen Auflösung gaben einen Abdampfungs-Rückstand, welcher 23,9 Th. betrug. Hiernach würde folgende Zusammensetzung dieser beiden Auflösungen, unter den schon bekannten Annahmen, zu berechnen sein:

	No. VIII.	No. IX.
Wasser	974,58 —	966,02
Krystallisirte Kleesäure	3,81 —	3,78
Pariserblau	21,61 —	30,20
	1000	1000,

und es ist somit entschieden, dass die vorbereitende Behandlung des Pariserblaues mit Salzsäure oder Schwefelsäure die Auflöslichkeit des Pariserblaues bedeutend vermehrt, indem 1000 Theile Wasser bei dem Versuche No. VIII 22,17 Th. (die ganze vorhandene Menge, welche 23,44 betrug, bis auf einige nicht fein genug zerriebene Theilchen), und bei dem Versuche No. IX 31,26 Th. Blau (genau die ganze angewendete Menge) aufgenommen haben. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass selbst eine noch grössere Quantität aufgelöst werden würde, doch habe ich darüber keine Versuche angestellt.

Schliesslich muss bemerkt werden, dass die ein Mal filtrirten Auflösungen des mit Salz- oder Schwefelsäure vorbereiteten Pariserblaues nicht, wie die des unzubereiteten käuflichen Blaues, im Laufe von ein paar Wochen einen Bodensatz bilden, sondern sich in unveränderter Mischung erhalten.

XXIV.

Ueber die Entfärbung des Palmöles.

Von

WILHELM DAVIDSON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 256.)

Das Palmöl ist lange in geringer Menge bei der Verfertigung gelber Seife gebraucht worden, kann aber wegen der grossen Menge darin enthaltenen Farbstoffes niemals das Talg selbst bei gelber Seife ersetzen, wenn ihm nicht theilweise oder ganz sein Farbstoff entzogen wird. Die Seifenfabricanten haben sich zu diesem Zwecke der Salpetersäure bedient, und sie hat die Wirkung, dem Oele eine blassgelbe Farbe zu geben. Sobald aber die mit ihm vereinigte Säure durch das Alkali bei der Seifenbereitung gesättigt wird, kommt die dunkelrothe Farbe des Oeles wieder zum Vorschein. Dieses Verfahren hilft also nichts. Es ist daher ein Bedürfniss, Palmöl so zu entfärben, dass seine Farbe nicht im Geringsten beim Zusetzen des Alkali's wieder zum Vorschein kommt. Denn aus den im Grossen angestellten Versuchen von Seifenfabricanten hat sich ergeben, dass Palmöl mit Natron eine so gute Seife bildet, als dieses Alkali mit Talg. Chlorkalk besitzt die Eigenschaft, dem Palmöl seine Farbe gänzlich zu entziehen. Wird aber der Kalk nicht von ihm

abgeschieden, so werden seine Eigenschaften zerstört. Diess kann indessen leicht durch folgendes Verfahren bewirkt werden, und da der Preis des Palmöles 10 Procent und darüber wohlfeiler ist als Talg, so leuchtet das Vortheilhafte bei Anwendung des erstern ein.

Man nimmt 7 bis 14 Pfund Chlorkalk und ungefähr zwölfmal so viel Wasser. Der Chlorkalk wird in einem Mörser oder in einem Apparate ähnlicher Art zerrieben, unter allmähligem Zusetzen eines Theiles Wasser, so dass die Masse zuerst einen schlüpfrigen und weichen Teig bildet, und dann des übrigen, welches dem Ganzen die Consistenz von Sahne giebt. Der Zweck dieses sorgfältigen Zerreibens ist, jedes Theilchen von dem Pulver zu zermalmen, so dass es nachher zu inniger Vereinigung mit dem Oele geeignet ist. Dann werden 112 Pfund Palmöl flüssig gemacht, und wenn das Ganze geschmolzen ist, so entfernt man das Feuermaterial von dem Ofen, giesst die Chlorkalklösung hinein und rührt sorgfältig mit einem Stücke Holz um, so dass sich das Ganze innig verbindet. Man lässt es dann erkalten und hart werden, zertheilt es nachher in so kleine Stücke als möglich und setzt diese zwei oder drei Wochen der Luft und dem Lichte aus. Hierauf wird es in das Gefäss gebracht, welches sogleich beschrieben werden soll; es wird dieselbe Gewichtsmenge Schwefelsäure (welche zuvor mit etwa 20 Theilen Wasser verdünnt wurde), wie vom Chlorkalke, zugesetzt, bei einer mässigen Hitze gekocht, bis das Oel klar von dem hölzernen Rührer abläuft. Beim Beginnen des Siedens schäumt die Flüssigkeit leicht auf, was durch beständiges Rühren und gelegentlich durch Zusetzen von kaltem Wasser gemässigt werden muss. Nachdem das Ganze hinlänglich gekocht hat, was je nach der angewandten Menge verschieden ist, kann man es erkalten lassen, worauf das Palmöl oben sich befindet und die saure Flüssigkeit mit dem unlöslichen schwefelsauren Kalk zu Boden gesunken ist. Bei diesem Verfahren ist die Anwendung von mehr Säure vorgeschrieben worden, als zur völligen Zersetzung des Chlorkalkes erforderlich ist. Aber ein Ueberschuss von Säure erleichtert die Klärung des Oeles und kann für eine künftige Operation aufbewahrt werden, um keinen Verlust zu erleiden.

Das sich am besten dazu eignende Gefäss ist ein gussei-

serner mit Blei ausgelegter Kessel, welcher über einem gewöhnlichen Ofen angebracht ist. Denn dieses Metall wird von dem entweichenden Chlor und der Säure weniger angegriffen als Eisen oder Kupfer. Aus diesem Grunde dürfen auch keine aus den letztern beiden Metallen verfertigte Mörser zum Zerreiben des Chlorkalkes mit Wasser gebraucht werden.

Ein beträchtlicher Vortheil wird dadurch erhalten, dass man das Palmöl einige Zeit mit dem Chlorkalke in Verbindung lässt, ehe man es mit Schwefelsäure kocht, denn selbst eine Woche bewirkt eine beträchtliche Veränderung in dem Fortschreiten der Entfärbung. Diess lässt sich leicht erklären. Das Chlor des Chlorkalkes wirkt in dem einen Falle allmählig auf das Oel, so dass es dasselbe seiner Farbe beraubt, und wird ganz darauf verwendet. Kocht man aber sogleich, nachdem beide vereinigt sind, so entweicht eine beträchtliche Menge Chlor. Auch erspart man dadurch viel, dass man den ganzen Chlorkalk in Gestalt eines dünnen Breies mit dem Oele verbindet, statt ihn in klarer Auflösung damit zusammenzubringen; denn bei dem letzteren Verfahren vereinigt sich ein beträchtlicher Theil der Flüssigkeit nicht völlig mit dem Oele, und man benutzt folglich nicht seine ganze entfärbende Kraft. Es wird jedoch weit mehr Säure erfordert, wenn sich der ganze Chlorkalk mit dem Oele verbunden hat, als wenn man eine klare Auflösung gebrauchte. Da aber Schwefelsäure viel wohlfeiler als Chlorkalk ist, so ist ein Ueberschuss derselben weniger kostspielig als ein Ueberschuss von letzterem. Diese Behandlung mit der grössten Menge von Chlorkalk, welche angegeben wurde, macht das Palmöl so weiss wie gewöhnliches käufliches Talg, wenn sich das Oel und der Chlorkalk nur innig mit einander verbunden haben und die Masse eine oder zwei Wochen der Luft und dem Lichte ausgesetzt wurde, und es kann zur Bereitung von weisser Seife gebraucht werden. Soll es aber zur Bereitung gelber Seife angewendet werden, so braucht es nicht so sehr gebleicht zu werden und es ist daher weit weniger Chlorkalk und Schwefelsäure erforderlich.

Nachschrift.

Die *Society of Arts* stattet darüber folgenden von Fyfe verfassten Bericht ab:

Das von Dr. Davidson vorgeschlagene Verfahren wurde mit einem Palmöl versucht, dessen Farbe sehr dunkel war, und es gelang vollkommen, es bis zu dem Grade zu bleichen, dass es zur Bereitung weisser Seife angewendet werden konnte.

Ich finde blos einen Einwand gegen das Gelingen der praktischen Anwendung dieses Verfahrens. Der Chlorkalk bleicht bei seiner ersten Anwendung bis zu einem gewissen Grade, und das vollständige Bleichen scheint nachher durch die Einwirkung des Lichtes bewirkt zu werden. Hieraus folgt die Nothwendigkeit, das erstarrte Oel in Stücke zu zerbrechen und es häufig umzurühren, so dass immer neue Oberflächen dem Lichte ausgesetzt werden. Geschieht diess nicht, so geht die Entfärbung langsam vor sich. Bei ein wenig Oel kann das Bleichen in einem oder zwei Tagen bewirkt werden. Die Zeitdauer hängt natürlich von der Beschaffenheit des Wetters ab. Bei Sonnenschein geht es schnell vor sich. Ist die Menge sehr gross, so lässt sich vermuthen, dass eine weit längere Zeit dazu erforderlich ist, als Dr. Davidson erwähnt. Diess ist aber eine blosse Vermuthung. Die behandelte Menge überstieg bei mir nicht ein Viertel Pfund, und doch waren bei sehr häufigem Umrühren fast vierzehn Tage dazu erforderlich. Indessen war mit Ausnahme der drei letzten Tage das Wetter ungünstig, indem nur wenig Sonnenschein war.

Ist dieser Einwand bei Anwendung des Verfahrens im Grossen ungültig, so betrachte ich das vorgeschlagene Verfahren als wohl geeignet, den beabsichtigten Zweck zu erreichen.

XXV.

Ueber die Entfernung des stinkenden Geruches von Fischthranen.

Von

WILHELM DAVIDSON zu Glasgow.

(*The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 258.*)

Der Haupteinwand gegen die Anwendung der gemeinen Fischthrane zum Brennen in Lampen und zu andern Zwecken ist ihr widriger Geruch, und dieser steht häufig nicht im Verhältniss zu ihren andern Eigenschaften. Blasser Robbenthran ist im Allgemeinen sehr durchsichtig und brennt gut, obgleich sein Geruch oft fast unerträglich ist. Ich gab in dem *Edinburgh Journal of Science* vor mehreren Jahren ein Verfahren an, nach welchem die stinkendsten Fischthrane von ihrem üblen Geruche befreit werden können, und mehrere seit dieser Zeit mit Seehundsthran u. s. w. von äusserst faulem Geruche angestellte Versuche haben diese Resultate bestätigt. Das Verfahren ist wohlfeil und besteht in der Anwendung von Chlorkalk. Dieses Agens scheint nicht die Eigenschaft zu besitzen, dem Thrane seinen eigenthümlichen und natürlichen Geruch zu nehmen, wie er z. B. wenig Wirkung auf feines Wallrathöl hat, sondern seine Wirkung scheint sich vorzüglich auf Entfernung des Gestankes zu beschränken, welcher die Folge der Fäulniss ist. Je stinkender daher das Oel ist, eine desto grössere Veränderung wird durch das Verfahren bewirkt. Die erforderliche Menge Chlorkalk ist nach der Fäulniss des Thranes verschieden, im Allgemeinen aber ist 1 Pfund davon auf 112 Pfund Thran hinreichend. Ist aber der Thran ausserordentlich faul, so können auch wohl 1½ oder 2 Pfund davon erforderlich sein. Das Verfahren ist folgendes: Man nehme 1 Pfund Chlorkalk und ungefähr zwölfmal so viel Wasser. Der Chlorkalk wird in einem Mörser oder in einem Apparate ähnlicher Art unter allmähligem Zusetzen von einem Theile Wasser zerrieben, so dass die Masse zuerst einen schlüpfrigen und weichen Teig bildet, und dann das übrige Wasser zugesetzt, welches dem Ganzen die Consistenz von Rahm giebt. Der Zweck dieses sorgfältigen Zerreibens ist, jedes Theilchen des Pulvers zu zermalmen, so dass es einer innigen Verbindung mit dem Thrane fähig ist.

Diese Masse vermische man gehörig mit dem Thrane durch häufiges und sorgfältiges Umrühren. Man lässt dann beide Körper einige Stunden beisammen, setzt darauf 1 Pfd. Schwefelsäure zu, welche zuvor mit 20 oder 30 Theilen Wasser verdünnt wurde, und kocht das Ganze bei gelinder Hitze unter beständigem Umrühren, bis die Thrantropfen von dem Ende des Rührholzes abträufeln. Nach beendigtem Kochen lässt man den Thran einige Stunden sich setzen und nimmt ihn von dem angesäuerten Wasser ab. Ein gewöhnlicher gusseiserner mit Blei ausgelegter Kessel eignet sich am besten dazu. Es kann aber auch ein kupfernes oder eisernes Gefäss gebraucht werden, wenn die Menge Säure nicht zu gross ist. Zum Zerreiben des Chlorkalkes darf man jedoch keinen kupfernen oder eisernen Mörser nehmen. Auf diese Weise behandelter Fischthran scheint eben so gut als derselbe Thran zu brennen, welcher diesem Verfahren nicht unterworfen wurde.

Bericht der Society of Arts über vorstehende Abhandlung.

Dieses Verfahren besteht in der Anwendung von Chlorkalk. Es wurde, wie es empfohlen war, mit zwei Exemplaren der von Dr. Davidson erwähnten Thrane, Robbenthran und Wallfischthran, probirt. Sie wurden von dem Chlorkalk angegriffen, aber ihnen keinesweges ihr Geruch benommen. Dr. Davidson äussert, dass Chlorkalk keine Wirkung auf den eigenthümlichen oder natürlichen Geruch der Thrane habe, sondern hauptsächlich sich auf die Entfernung des üblen Geruches beschränke, welcher die Folge der Fäulniss ist. Ob der Geruch der probirten Thrane durch Fäulniss verursacht wurde oder nicht, kann ich nicht sagen; gewiss aber ist, dass er durch den Chlorkalk nur wenig verändert wurde. Angenommen, der Chlorkalk entferne den Geruch, so giebt es doch einen Einwand gegen seine Anwendung, der sich vielleicht durch Versuche beseitigen lässt. Ich meine nämlich die Wirkung des Kalkes auf den Thran und die Bildung von Seife, wodurch nicht allein Thran verloren geht, sondern es auch schwierig wird, ihn von den Unreinigkeiten abzuscheiden. Schütteln mit Wasser, nachdem die Mischung, wie empfohlen wird, mit sehr verdünntem Vitriolöle gekocht worden war, bewirkt, wenn man das Ganze

ruhig hinstellt, ein Niederfallen von schwefelsaurem Kalk, der Thran bleibt aber immer noch milchicht. Ich fand es für nöthig, den Thran durch Löschpapier zu filtriren, um ihn wieder so durchsichtig zu machen, als er es ursprünglich war.

XXVI.

Fabrication des Flintglases.

Hr. Bontems, Director der Glasfabrik zu Choissy le Roi, hat der Pariser Akademie eine Abhandlung vorgelesen, in welcher er das Verfahren beschreibt, mittelst dessen es ihm gelungen ist, Kronglas und Flintglas ganz frei von Streifen und Blasen und vollkommen weiss darzustellen.

Es gelang zuerst Hrn. Guinand, Flintglas ohne Streifen darzustellen, indem er das geschmolzene Glas umrührte, bis es eine vollkommen homogene Masse darstellte. Das Umrühren geschah mittelst thönerner unschmelzbarer Cylinder, die unten geschlossen und oben offen waren und in welche Eisenstäbe gesteckt wurden, mit deren Hülfe man die Thoncylinder so lange als nöthig war in der Glasmasse umherbewegen konnte. Bontems hat später gefunden, dass die blasenfreie Beschaffenheit des Flint- und Kronglases von dem Verhältniss der Bestandtheile des Glases und der Regulirung des Feuers gegen Ende der Operation abhängig ist. Während man bisher dem Flintglase keine grössere Dichte als 3,2 geben konnte, ohne seiner Weisse zu schaden, so hat er Flintglas von 3,6 sp. G. so weiss als das schönste Krystallglas, und Kronglas so weiss als das schönste Spiegelglas erhalten. Er wird im Stande sein, Flintglas und Kronglas in Scheiben von 40 — 60 Centimeter Durchmesser zu liefern. *(Journ. d. Pharm. Mars 1840.)*

XXVII.

Natürliches Schwefelcadmium.

Das Mineral, von welchem das *Edinb. phil. Journ. Jan. — April 1840* eine Beschreibung ohne Nennung des Verf. giebt, hat den Namen *Greenockit* erhalten. Seine Krystallform ist wahrscheinlich prismatisch, die Farbe zwischen honig- und orangegelb, selten in's Braune geneigt. Der Strich röthlich-orange. Es besitzt Harzglanz, etwas in's Demantglänzende ge-

neigt. Es ist halbdurchsichtig bis halbdurchscheinend. Härte 3,5. Sp. G. 4,8. Das Mineral findet sich bei Bishopton in Renfrewshire in einem porphyr- und mandelsteinartigen Trapp, welcher Krystalle von Feldspath und Mandeln von Kalkspath, Grünerde u. s. w. enthält. Eine Untersuchung von A. Connell zeigte, dass das Mineral reines Schwefelcadmium Cd S ist. Es enthält kein Zink und seine einzige Verunreinigung besteht in etwas Eisenoxyd. Man unterscheidet es von der Zinkblende sehr leicht durch das Verhalten vor dem Löthrohre. Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle bildet es einen gelbrothen Ring von Cadmiumoxyd statt des weissen der Zinkblende.

XXVIII.

Nachträgliche Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. Prof. v. Kobell über Vervielfältigung von Zeichnungen durch Galvanismus (S. 151).

Nebst einer Kupferbeilage.

Schon jetzt kann ich das S. 156 gegebene Versprechen erfüllen, dem Journale den Abdruck einer nach der Methode des Hrn. von Kobell erhaltenen Kupferplatte beizulegen, da bereits der erste von mir angestellte Versuch ein vollkommen befriedigendes Resultat geliefert hat. Das beiliegende Blättchen ist der Abdruck einer genau nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Platte, die ich zum Ueberfluss bis auf $1\frac{1}{2}$ Linie Dicke hatte anwachsen lassen. Die Lösung der Platte von der Unterlage erfolgte ohne alle Schwierigkeit; die Platten fielen von selbst aus einander, als die Ränder abgefeilt waren. Die Zeichnung wurde mit eingedicktem Terpentinöl, in welches Eisenroth eingerieben war, aufgetragen. Letzteres hatte nicht die gehörige Feinheit, die Farbe war etwas körnig und liess sich nicht gut mit dem Pinsel vertheilen. Man erkennt diesen Fehler in den Abdrücken der Platte wieder und erhält dadurch einen Beweis der vollkommnen Genauigkeit und Schärfe, mit welcher die präcipitirte Platte das Original wiedergiebt. Der Abdruck zeigt zugleich, dass auch die zartesten Töne, welche nur durch einen Hauch von Farbe hervorgebracht sind, beim Abdrucke der Platte zum Vorschein kommen. Die Stärke der Auflage hat es zwar unmöglich gemacht, allen Exemplaren gleich gute Ab-

drücke beizugeben, jedenfalls sind aber auch die am wenigsten gut ausgefallenen Exemplare hinreichend, die Methode würdigen zu können.

In Bezug auf das Verfahren bemerke ich noch, dass es zweckmässig ist, die Glasstäbchen, auf welche die Zinkplatten zu liegen kommen, im Rahmen, dicht über dem Pergamente, festzukitten. Ausserdem kann es geschehen, dass das Pergament durch die Schwere der aufliegenden Platten sich dehnt und die darunter liegende Platte berührt, oder ihr wenigstens zu nahe kommt, wodurch eine pulvrige Fällung des Kupfers entsteht und die Platte undicht wird. Dieser Uebelstand begegnete mir bei dem Versuche, er war indessen ohne weiteren Nachtheil, da die Oberfläche des Bildes bereits überzogen war und der Fehler also im Innern des Kupfers blieb. Die Verbindung der beiden Leitungsbleche durch eine Schraubenzwinge entspricht dem Zwecke vollkommen. Die von Hrn. v. Kobell angegebene Höhe der Füsschen des Tambourins scheint ganz zweckmässig zu sein, indessen habe ich den Apparat jetzt so einrichten lassen, dass man den Rahmen der Platte nach Belieben nähern oder ihn höher stellen kann. Ich hänge nämlich den Rahmen von oben in die Flüssigkeit ein und lasse ihn durch angebrachte Drähte auf dem Rande des Gefässes ruhen, wodurch man ganz unabhängig wird von der Form des Glas- oder Porcellangefässes. Jede Abrauchschale oder Schüssel, ihr Boden mag eben sein oder nicht, kann bei dieser Einrichtung benutzt werden. Ein Glasgefäss, durch dessen Wände man das Wachsen der Platte beobachten kann, ist indessen jedenfalls am vorzüglichsten. Zum Isoliren der Unterlage, auf welche die gemalte Platte zu liegen kommt, eignet sich ein Gemisch von Wachs mit etwas Terpentin noch besser als blosses Wachs.

Hr. Mechanikus Müller in Leipzig (Nikolaistrasse, blauer Hecht) hält vollständige Apparate zu Herstellung galvanischer Kupferstiche nach dem Verfahren des Hrn. v. Kobell vorräthig, welche zugleich zum Copiren nach der Methode von Jacobi und Spencer anwendbar sind. Man kann den Apparat mit oder ohne Gefäss erhalten. Letzteres besteht aus einem von Glasplatten zusammengesetzten flachen Kasten von sehr zweckmässiger Form. Erdmann.

XXIX.

Ueber Acechlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung zwischen Platinchlorid und Aceton.

Von

Dr. W. C. ZEISE,
Prof. der Chemie an der Universität zu Copenhagen.

*(Vom Hrn. Verf. mitgetheilt in einem besondern Abdrucke aus den Schriften der Königl. Dän. Akademie der Wissenschaften *).)*

Bei der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol entsteht, wie ich vor einigen Jahren gezeigt habe, eine Verbindung von 2 Atomen Platinchlorür und 1 Atom Aetherin (oder, wenn man will, von 1 Atom Platinchlorür und 1 Doppelatom Elayl), — wie es scheint, namentlich dadurch, dass 4 Atome Chlor, 2 Atome Sauerstoff auf ein Atom Aetherin überführen, während ein anderes Atom Aetherin oder vielleicht 2 Doppelatome Elayl von den dabei entstandenen 2 Atomen Platinchlorür aufgenommen werden. Dass auch andere organische Stoffe als der Alkohol in ähnliche Wechselwirkung mit dem Platinchlorid treten könnten, war sehr wahrscheinlich. Die, welche zuerst und vorzüglich werth zu sein schienen, untersucht zu werden, waren der Holzgeist und der Essiggeist oder, wie dieser jetzt gewöhnlich genannt wird, das Aceton. Ich machte mit diesem den Anfang.

Dieser Stoff, dessen Elementarzusammensetzung $C_3 H_6 O$ ist, bildet sich, wie bekannt, wenn ein essigsaures Salz, an-

---

*) Der Titel heisst: Om Acechlorplatin, med Bemaerkninger over nogle andre Producter af Virkingen mellem Platinchlorid og Acetone, af Dr. William Christopher Zeise, Prof. i Chemien ved Kjöbenhavns Universitet. Kjöbenhavn. Trykt i Bianco Lunos Bogtrykkeri. 1839.

mentlich das Baryt- oder Kalksalz, der trocknen Destillation unterworfen wird. Die Eigenschaften und das Verhalten des Aceton haben in gewisser Hinsicht mehr Aehnlichkeit mit denen, welche den Alkohol bezeichnen, und zwar nicht allein mit den sogenannten physischen, sondern auch mit den eigentlichen chemischen. Das Aceton liefert nämlich nach Kane *) bei der Einwirkung der Schwefelsäure in verschiedenen Mengenverhältnissen, Stoffe, deren Zusammensetzung von der des Aceton sich dadurch unterscheidet, dass sie 1 oder 2 At. Wasser weniger enthalten, als das Aceton selbst, ganz wie die Producte, welche der Alkohol unter gleichen Umständen giebt, sich von diesem unterscheiden, so dass der Körper, der sich zu dem Aceton verhält wie das Aetherin oder Aetherol zum Alkohol, aus 6 C + 8 H besteht (Kane's Mesitylen, von Berzelius Oenol genannt), und der, welcher dem Aether zu entsprechen scheint, (den Kane Mesityloxyd, Berzelius Oenoloxyd genannt hat,) aus C_6 H_{10} O. Auch kann, nach Kane, das Aceton mit Schwefelsäure eine Verbindung bilden, die theilweise der sogenannten Weinschwefelsäure entspricht, und mit der Salpetersäure eine andere, welche dem Aldehyd zu entsprechen scheint.

Unter einigen Umständen indessen zeigt das Aceton ein Verhalten, welches sehr von dem des Alkohols abweicht, namentlich bei der Behandlung mit Kalium, indem dabei, nach Löwig's Versuchen **), zwar Kali gebildet wird, nicht aber wie beim Alkohol unter Gasentwickelung; auch erzeugt es dabei keinen dem Aether entsprechenden Stoff, sondern zwei andere Verbindungen, deren eine aus C + H_2 besteht; auch scheint das Aceton, nach meinen Versuchen, bei der Einwirkung von Kali und Schwefelkohlenstoff nicht eine der Xanthogensäure entsprechende Verbindung zu liefern.

Es entstand nun die Frage, ob das in Aceton seinem Verhalten gegen Platinchlorid Uebereinstimmung mit dem Alkohol oder Abweichung von demselben zeigen würde: — wir werden sehen, dass in gewisser Weise beides der Fall ist. — Bevor

*) D. Journ. Bd. XV. S. 129.

**) Poggend. Ann. 42. S. 399.

ich indessen die Beschreibung der hierher gehörenden Versuche beginne, will ich einiges über die Art anführen, wie man sich *Aceton* am besten verschafft, welches, wie bekannt, kein allgemeiner Handelsartikel ist.

Bemerkung über die Darstellung des Acetons.

Kommt es darauf an, sich dasselbe in grosser Menge zu verschaffen, so ist seine Darstellung aus dem essigsauren Baryt oder Kalk, welche, bei uns wenigstens, keine gewöhnlichen Handelsproducte sind, zu beschwerlich und zu kostbar*). Noch weniger vortheilhaft ist die Darstellung nach Frémy **), vermittelst Zucker und Kalk. Bleizucker geradezu anzuwenden ist eben so wenig passend, da dieses Salz zugleich eine grosse Menge unzersetzter Essigsäure liefert. Ein Gemenge von Bleizucker mit Kalk ist besonders gut dazu geeignet, und da ich mir auf diese Weise mit Leichtigkeit eine grosse Menge Aceton verschafft habe, trage ich kein Bedenken, sie als vorzüglich anzuempfehlen.

Das Verhältniss, welches ich als das beste gefunden habe, ist ein Theil gewöhnlicher gebrannter (nicht gelöschter) Kalkerde mit 2 Theilen krystallisirtem Bleizucker. Beide Theile müssen sehr fein gepulvert und innig vermengt werden. Kurz nach dem Mengen löscht sich auf gewöhnliche Weise der Kalk mit dem Krystallwasser, unter starker Wärmeentwickelung und ziemlich starker Bewegung der Masse, aber, da man an dem Dampf nicht den geringsten Geruch nach Aceton bemerkt, ohne Verlust an diesem. Das Gemisch kann sehr gut in einen Destillationsapparat gebracht werden, während diese gewaltsame Selbsterhitzung eintritt, und es ist sogar besser diess zu thun, da sein lockerer, aufgequollener Zustand nach dem Löschen das Einfüllen verlangsamt und minder leicht macht. Diese Wirkung dadurch zu vermeiden, dass man dazu schon gelöschten

*) Bei uns in Deutschland liefern die chemischen Fabriken den essigsauren Kalk zu ziemlich billigen Preisen und von hinreichender Reinheit. Ich konnte mir aus einem aus Schönebeck bei Magdeburg bezogenen Präparat mit Leichtigkeit und ohne grosse Kosten gegen 20 Pfd. Aceton verschaffen. R. F. Md.

**) D. Journ. Bd. V. S. 347.

Kalk anwendet, habe ich nicht vortheilhaft gefunden, indem man, um ein nicht so wasserhaltiges Product zu bekommen, dass die folgenden Arbeiten erschwert würden, den Bleizucker vorher entwässern müsste, was bei grossen Quantitäten vollkommen so beschwerlich ist, wie das Pulverisiren des Kalks. Die bekannten Eisenflaschen, in welchen Quecksilber versandt wird, eignen sich sehr gut zu den Destillationen; mit 4 Pfd. Bleizucker kann man darin die Arbeit vornehmen. Die Flaschen werden fast horizontal in den Ofen gelegt, doch mit der Mündung ein wenig aufwärts; in diese schraubt man ein kurzes, etwas niedergebogenes Eisenrohr, verkittet die Fugen durch ein mit Wasser angerührtes Gemenge von 2 Th. Kalk, 1 Theil Sand und ein wenig Kochsalz und verbindet damit ein langes, weites, bei dem Ende des Eisenrohrs aufwärts gebogenes Glasrohr, umgeben von einer blechernen Kühlröhre, in welcher man einen nach oben aufsteigenden Strom von kaltem Wasser unterhält. Das Glasrohr lässt man in eine ganz mit Eis umgebene Vorlage treten. Die Hitze wird langsam vermehrt und erst gegen das Ende nahe bis zum Glühen. Das rohe Destillat ist ein Gemenge von Aceton, Wasser und (aber in ziemlich geringer Menge) zwei ölartigen Körpern, die weniger flüchtig sind als das Aceton, und von denen der eine wahrscheinlich Kane's *Dumasin* ist.

Das reine Aceton wird daraus ausgeschieden, indem man es mit etwas Chlorcalcium zusammen schüttelt, das Ganze in einem Wasserbade destillirt, bis selbst beim Kochen des Wassers nichts mehr sonderlich übergeht. Auf der rückständigen Auflösung des Chlorcalciums schwimmt ein Theil jenes Gemisches wie ein ölartiger Körper. Aber auch das Destillat enthält einen Theil davon und auch noch etwas Wasser. Zu völliger Reinigung mengt man es nun mit einer grossen Menge von grob gestossenem Chlorcalcium, überlässt es einige Tage sich selbst, unter mehrmaligem Umschütteln, giesst es ab und unterwirft es wieder für sich einer Destillation im Wasserbade, so dass man die ersten $\frac{3}{4}$ für sich auffängt, welche gewöhnlich vollkommen reines Aceton sind, und dann ungefähr die Hälfte des Restes, die meistens so viel von dem ölartigen Körper enthält, dass sie mit Wasser eine schwache Trübung giebt und daher, wenn es nöthig ist, noch einmal rectificirt werden

muss*). — Aus dem Residuum scheidet sich beim Vermischen mit Wasser eine ziemlich bedeutende Menge von dem ölartigen Körper ab. — Aus 8 Pfund Bleizucker kann man auf diese Weise 20—22 Loth vollkommen reines Aceton erhalten.

Ueber die Wirkung zwischen Platinchlorid und Aceton im Allgemeinen.

Reines und gut getrocknetes Platinchlorid löst sich schnell und reichlich unter bemerkbarer Wärmeentwickelung in wasserfreiem Aceton auf. Die Auflösung, welche zuerst eine röthlichbraune Farbe hat, wird ziemlich bald schwarzbraun und so stark gefärbt, dass sie selbst bei etwa 12 Th. Aceton und 1 Th. Chlorid undurchsichtig erscheint.

Unter der Voraussetzung, welche indess später sich als unrichtig erwies, dass zu der Einleitung einer gehörig lebhaften Wirkung zwischen Aceton und Platinchlorid ähnliche Umstände erfordert würden, als zur Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, unterwarf ich eine Auflösung von 1 Th. Chlorid und ungefähr 10 Th. Aceton der Destillation bis zur Sirupsdicke. Das Destillat, welches reichlich Salzsäure enthielt, goss ich zurück, setzte ausserdem noch etwas Aceton hinzu und wiederholte die Destillation bis zu demselben Puncte. — Eine Gasentwickelung fand nicht statt.

Ich befolgte darauf die Verfahrungsweise, welche ich bei der Behandlung des Platinchlorids mit Alkohol angewendet hatte, und vermischte den Rückstand mit Wasser, in der Voraussetzung, dass ich auch hiervon wenigstens den grössten Theil aufgelöst erhalten würde. Das Verhalten war indessen hier ganz anderer Art, indem nämlich der grösste Theil der

*) Für diese und ähnliche Destillationen zur Scheidung von Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit bediene ich mich mit Vortheil eines langhalsigen Kolbens, durch einen Korkring mit einem weiten Glasrohr von nebenstehender Gestalt verbunden. Die Abkühlung in dem erweiterten Theile bewirkt ein Zurückfliessen des weniger Flüchtigen. In gewissen Fällen kann es nützlich werden, diesen Theil mit einer Blechhülse zu umgeben, welche ein Abkühlungsmittel von passender Temperatur enthält.

Masse als ein schwarzbrauner, theerartiger Körper ungelöst blieb, während sich etwas mit röthlichbrauner Farbe auflöste. Als diese klar filtrirte Auflösung 10—12 Minuten gestanden hatte, wurde sie stark trübe und setzte bald darauf einen gelben, deutlich krystallinischen, aber doch fast pulverförmigen Körper ab. Einige vorläufige Versuche zeigten mir bald, dass er eine eigenthümliche organische Platinverbindung sei, bestehend, wie wir weiter unten sehen werden, aus 1 At. Platin, 2 At. Chlor, 6 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff.

Die schwarzbraune, theerartige Masse war, nach dem Auswaschen mit frischen Portionen Wasser, so lange dieses dabei noch gefärbt wurde, pech- oder harzähnlich, aber bei einer etwas höhern als der gewöhnlichen Temperatur, weich und so zähe, dass sie sich in lange dünne Fäden ausziehen liess; aber bei einer niedrigern als der gewöhnlichen Temperatur war sie spröde und von fettglänzendem Bruch. Dieser Körper erwies sich auch als eine kohlenstoffreiche Platinverbindung; aber durch ein successives Ausziehen mit schwächerem und stärkerem Alkohol, Aether und Aceton zeigte es sich zugleich, dass er ein Gemenge von verschiedenen Stoffen war.

Das Destillat, bei der Behandlung des Chlorids mit Aceton erhalten, welches, wie angeführt, reich an Salzsäure war, hatte einen Geruch, welcher die Gegenwart nicht nur von unverändertem Aceton verrieth, sondern auch noch von wenigstens einem andern Stoff.

Den gelben krystallisirenden Körper nenne ich *Acechlorplatin* (ein Name, der nach dem jetzigen Gebrauch in der Chemie aus den Anfangsbuchstaben der Stoffe gebildet ist, aus denen er besteht)*); den braunen, harzartigen Körper will ich, jedoch nur um ihn kurz hier bezeichnen zu können, *Platinharz* nennen — und, wo es nöthig ist, mit dem Zusatz *roh*.

Bei öfterer Wiederholung dieser Behandlung, unter Anwen-

*) Hinsichtlich seiner Zusammensetzung könnte man ihn Mesityloxyd-Platinchlorür oder Metaceton-Platinchlorür nennen. Allein theils, weil keiner dieser Namen für das organische Glied allgemein angenommen ist, und theils namentlich, weil man künftig vielleicht Ursache haben wird, die Zusammensetzungsweise sich anders vorzustellen, ziehe ich hier, wie in ähnlichen Fällen, einen in dieser Beziehung nichts ausdrückenden Namen vor.

dung neuer Portionen der Auflösung in etwas verändertem Verhältniss, bekam ich immer dieselben Erscheinungen; aber die Menge des gelben krystallinischen Körpers, der bald meine Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nahm, schwankte und war stets ziemlich gering (selten über 5% des angewendeten Chlorids); auch erhielt ich ihn zuweilen mit einer stärkeren oder geringeren Einmischung von brauner Farbe, und zuweilen weniger deutlich krystallinisch.

Er war im trocknen Zustand, bis auf einige schwarzbraune Körnchen, in Aceton auflöslich, und zwar bei höherer Temperatur etwas mehr als bei niedriger. Die Auflösung vertrug ohne Veränderung das Eindampfen durch Destillation, und beim Abkühlen der bis zu einem gewissen Grade abgedampften Flüssigkeit schied sich das Acechlorplatin mit reingelber Farbe aus, in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln. Erst nach einem viel stärkeren Eindampfen sonderte es sich mit einer bräunlichen Farbe ab und gab eine stark braungefärbte Mutterlauge; aber beim Auswaschen mit kleinen Portionen Aceton nahm es leicht eine rein gelbe Farbe an.

Die wässrige Flüssigkeit, erhalten bei der erwähnten Behandlung der bis zur Sirupsdicke abdestillirten Platinlösung mit Wasser (*der rohen Mutterlauge*, wie ich sie kurz nennen will), gab, nachdem sie auf's Neue von dem Acechlorplatin, welches sich ungefähr während 30 Stunden abgeschieden hatte, (gleichviel ob in einem offenen oder verschlossenen Gefäss) abfiltrirt war, noch etwas Acechlorplatin; oft dauerte diese Ausscheidung mehrere Tage lang fort. Diese letzteren Portionen indessen wurden von einer immer dunkelbraunern Farbe erhalten; bei seiner Reinigung mittelst der Auflösung in Aceton u. s. w. wurde es gewöhnlich nur in ziemlich geringer Menge erhalten.

Die wässrige rohe Mutterlauge wurde, nachdem sie aufgehört hatte unter den gewöhnlichen Umständen etwas mit braungelber Farbe abzusetzen, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat eingedampft und auf diese Weise endlich eine an Salzsäure sehr reiche, sirupdicke braune Masse erhalten, welche, mit Wasser angerührt, von Neuem eine Portion Platinharz und eine braungelbe Lösung gab, welche, gleich der ersten, beim Stehen Acechlorplatin absetzte, aber gewöhnlich mit

reiner braungelben Farbe. Oft gelang es nicht gut, diese Potion geradezu durch die angeführte Behandlung mit Aceton zu reinigen, da oft nur ein geringer Theil darin auflöslich ist, aber das kann dann auf die Weise geschehen, dass man sie zuerst in dem salzsäurehaltigen Destillat, von der Destillation der Platinauflösung, auflöst, Wasser hinzusetzt, das auch hier, doch nur in geringer Menge ausgeschiedene Platinharz durch Filtration trennt, und die Auflösung stehen lässt. Nicht selten bekommt man dann das Acechlorplatin mit einer so geringen Einmischung von Braun, dass man es fast nicht umzukrystallisiren braucht. — Diese Behandlung (das Auflösen im Destillat etc.) kann auch nicht selten mit Vortheil angewendet werden, wenn sich, wie es zuweilen geschieht, auf dem Filter ein Theil Acechlorplatin ausgeschieden hat, mehr oder weniger mit Platinharz verunreinigt. — Die eigenthümliche Wirkung des Destillats schreibe ich der in demselben befindlichen freien Salzsäure zu, welche dazu beiträgt, dass eine gewisse Menge des Platinharzes besser aufgelöst und zurückgehalten wird, als von reinem Aceton; aber dabei wird dann auch etwas mehr Acechlorplatin zurückgehalten, als bei der Anwendung des Aceton für sich.

Beste Darstellungsart des Acechlorplatins.

Wie sich leicht einsehen lässt, ist die Darstellung jenes gelben krystallinischen Körpers, wenn man eine zu einer gründlicheh Untersuchung hinreichende Menge haben will, ziemlich mühselig, und hätte ich keine andere Bereitungsmethode gefunden, die ihn leichter und reichlicher liefert, so hätte ich meine Versuche damit sehr beschränken müssen. Dazu kommt, dass ene Erzeugung mit Beihülfe des Wassers es sehr zweifelhaft machen konnte, ob das Acechlorplatin auch ein ursprüngliches Product der Wirkung zwischen Platinchlorid und Aceton sei, o er ob es eigentlich erst durch Einwirkung des Wassers auf ein oder das andere ursprüngliche Product entstehe. Ich habe jedoch geglaubt, so ausführlich, wie ich gethan, diese Darstellungsmethode anführen zu müssen, als einen Beitrag zur Aufklärung der hierher gehörigen Verhältnisse und Erscheinungen.

Aceton und Platinchlorid geben aber Acechlorplatin ohne Dazwischenkunft des Wassers, und es kann ohne Beihülfe von Wärme erhalten werden, wenn man nur beobachtet, das Chlorid

zuerst nur mit so viel Aceton zu mengen, dass damit eine breiartige Masse entsteht, und es dann in einer gut verschlossenen Flasche (mit weiter Oeffnung und einem eingeschliffenen Pfropfen) 30 bis 40 Stunden stehen lässt. Während des Mischens entsteht in der Masse eine ziemlich starke Selbsterwärmung, und es entweicht ein Körper, welcher die Augen, doch ohne schädliche Folgen, stark reizt; auch bemerkt man durch den Geruch bald die Bildung einer grossen Menge von Salzsäure. Die schwarzbraune, anfangs gleichförmige aber dickflüssige Masse nimmt innerhalb 24 Stunden eine grützartige Beschaffenheit an, indem sich daraus, namentlich auf dem Boden der Flasche, eine braune krystallinische Masse absetzt.

Wird diese Masse auf einem Filter von dem noch flüssigen Theile getrennt und mit kleinen Portionen Aceton ausgewaschen, so geht die Farbe, durch Fortwaschen des braunen Körpers, allmählig in Gelb über. Die abgeschiedene Mutterlauge giebt beim Stehen in einer verschlossenen Flasche im Verlauf von 24 Stunden noch eine Portion krystallinischen braungefärbten Acechlorplatins, welches gleichfalls durch Abwaschen mit Aceton ziemlich leicht gelb erhalten werden kann. In dieser andern Mutterlauge ist noch eine Quantität enthalten, welche nicht mehr krystallisirt erhalten werden kann. Diese erhält man am besten auf die Weise, dass man die Lösung durch Destillation bis zur dicken Sirupsconsistenz eindampft, schnell in eine Abdampfschale giesst, mit wenig Aceton abspült und nun das Ganze (wenn man will, zuvor etwas im Wasserbade erwärmt,) in das Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat bringt, wo man die Luft nur allmählig verdünnt, da durch zu rasches Auspumpen eine heftige Bewegung in dem Wasser entsteht, und es stehen lässt, bis es zu einer spröden, firnissartigen Masse eingetrocknet ist. Bringt man diese, gepulvert und mit Aceton zu einem dicken Brei angerührt, auf ein Filter, so bleibt nach gehörigem Auswaschen mit Aceton das Acechlorplatin mit ziemlich reingelber Farbe zurück. — Die bei diesem Auswaschen erhaltene braune Flüssigkeit giebt gleichfalls nach dem Eindampfen durch Destillation bis fast zur Trockniss eine Masse, aus welcher man durch passendes Auswaschen mit Aceton eine Portion ziemlich reines Acechlorplatin erhalten kann.

Da aber durch die Wechselwirkung zwischen Platinchlorid

und Aceton ausser dem Acechlorplatin und dem in dem Aceton noch auflöslicheren schwarzbraunen Körper auch, obgleich in geringer Menge, ein in säurefreiem Aceton unlöslicher Körper gebildet wird, so muss das durch Auswaschen gereinigte Acechlorplatin mit Aceton unter Erwärmung digerirt (am besten in einem langhalsigen Kolben im Wasserbade, und unter steter Bewegung), und darauf die gesättigte Auflösung heiss filtrirt werden, und zwar in einer Flasche mit weitem Halse und einem Glasstöpsel; beim Erkalten krystallisirt das Acechlorplatin vollkommen rein heraus. Durch Auflösen einer neuen Portion Salz in der abgegossenen Mutterlauge und Hinzufügen der Auflösung zu dem ersten Anschuss, kann man noch eine Portion krystallisirt erhalten, und so öfter. Man erhält inzwischen immer nur kleine Krystalle, und da der Unterschied zwischen der Auflöslichkeit des Acechlorplatins in kochendem und kaltem Aceton nicht gross ist, so ist es doch meist vortheilhafter, die Auflösung sogleich fast bis zur Trockne abzudestilliren, das Braungefärbte wegzuwaschen und das Destillat zur Auflösung von mehr anzuwenden, diese dann wieder abzudestilliren, und so öfter. — Durch diese letzte Bereitungsart kann man ungefähr 20% Acechlorplatin vom angewendeten Chlorid erhalten.

Eigenschaften des Acechlorplatins.

Im gut getrockneten Zustande ist das Acechlorplatin ohne Geruch, von metallischem, herbem Geschmack. In eine Lichtflamme gebracht verbrennt es mit einer etwas grünlichen Flamme und hinterlässt dabei metallisches Platin. Im Oelbade lässt es sich bis auf + 195° C. erwärmen, ohne durch den Geruch oder die Farbe eine Zersetzung anzudeuten; wenn aber die Temperatur des Bades bis auf ungefähr 200° (genauer 203°, wie es scheint) gestiegen ist, so beginnt es schwarz zu werden und einen säuerlichen, stechenden Geruch auszustossen. Bei 225° des Bades wurde in einem Versuch Alles, unter Entwickelung von Gas und Dampf von einem sauren, eigenthümlichen Geruch, in einen schwarzen Körper verwandelt. Bei allmählig steigender Hitze, bis etwas über + 300°, schien es weiter keinen Geruch auszustossen, und bei darauf folgender Erhitzung in offnem Feuer bis zum Glühen, kam nur nach einiger Zeit der saure Geruch zum Vorschein. Der Rückstand war gleichförmig schwarz

und zeigte selbst unter dem Vergrösserungsglas keine Einmengung von metallischem Platin. Bringt man die stark erhitzte Masse schnell an die freie Luft, so geräth sie in Brand, glimmt zunderartig (*trödskeaglígt*) und verwandelt sich in metallisches Platin. Uebrigens muss bemerkt werden, dass bei der Zersetzung dieses Körpers kein Schmelzen stattfindet und kein Aufblähen der Masse sich zeigt.

Das Acechlorplatin löst sich nur in sehr geringer Menge in Wasser auf. Die anfangs gelb gefärbte Auflösung wird beim Stehen nach einigen Stunden braun, auch nimmt das in dem Wasser ungelöst befindliche Acechlorplatin diese braune Farbe an. Wird es mit dem Wasser erwärmt, so wird es schnell braun und endlich schwarz und liefert dabei Producte, welche weiter unten angeführt werden sollen. Aether löst nur wenig davon auf, Alkohol, namentlich beim Erwärmen, etwas mehr, und scheidet es beim Erkalten unverändert und krystallisirt wieder ab. Viel reichlicher wird es vom Aceton mit gelber Farbe aufgenommen; doch löst 1 Theil Aceton kaum über $\frac{1}{30}$ bei gewöhnlicher Temperatur, und nur etwas mehr bei höherer. Die Auflösung reagirt nur nach dem Zusatze von Wasser sauer. Salzsäure, selbst concentrirte, wirkt nur in erhöhter Temperatur darauf ein; die saure Auflösung verträgt die Siedehitze ohne bemerkbare Veränderung. Kalilauge löst das Acechlorplatin vollständig, aber mit brauner Farbe, folglich in verändertem Zustande. Beim Erhitzen damit, oder mit Baryt oder Kalk, auf trocknem oder nassem Wege, ebenso auch mit Ammoniak, als Gas oder aufgelöst in Wasser, Alkohol oder Aceton, zeigt sich ein besonders zu erwähnendes Verhalten.

Steht eine Auflösung von Acechlorplatin in Aceton in einem verstöpselten Glase mit Kupferdrehspänen zusammen, so überziehen sich diese im Verlauf von 6 bis 8 Stunden mit einer dicken Schicht von einem schwarzen Körper. Durch Zusatz von der geringsten Menge Salzsäure geschieht diess in wenig Augenblicken und mit Gasentwickelung. Auch mit Quecksilber tritt diese Reaction ein; es bildet anfangs damit ein weisses Amalgam, aber nach etwas längerem Stehen sondert sich ein schwarzes Pulver ab, und das Quecksilber kehrt nun zum Theil wieder in seinen flüssigen Zustand zurück. *Phosphor*

in eine Auflösung des Acechlorplatin in Aceton gebracht, läuft sogleich an, mit schwarzbrauner Farbe, und schnell wird die gelbe Flüssigkeit mehr und mehr dunkelbraun. Im Verlauf einer halben Stunde ist sie schwarzbraun geworden und setzt darauf in grosser Menge einen röthlichbraunen schlammartigen Körper ab, während sich die Flüssigkeit beinahe ganz entfärbt. Ich habe die Absicht, dieses Verhalten genauer zu untersuchen.

Setzt man zu einer Auflösung von Acechlorplatin in Aceton ein Gemisch von Aceton und in Wasser aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd (welche Flüssigkeit nur schwachgelb gefärbt ist), oder fügt man Acechlorplatinlösung zu dieser Flüssigkeit, so entsteht in demselben Augenblick eine reichliche Ausscheidung eines rein gelben Körpers, aber nach einigen Minuten nimmt das Ganze eine schwarzbraune Farbe an, und selbst nach langem Stehen bleibt es unklar. — Starke Salpetersäure zu Acechlorplatin gesetzt bringt, keine Veränderung hervor. Jene Erscheinung zeigt sich wesentlich auch, wenn man zu einer sehr milchigen Flüssigkeit, aus einer wässrige Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd und Aceton, eine Auflösung von Acechlorplatin in Aceton setzt.

Eine wässrige Auflösung von Chlorkalium oder Chlornatrium löst Acechlorplatin mit gelber Farbe auf, selbst bei gewöhnlicher Temperatur in viel grösserer Menge als Wasser allein; bei erhöhter Temperatur löst es sich noch reichlicher darin auf, und diese Auflösung lässt sich sehr lange kochen, ohne nur im Geringsten zersetzt zu werden, ein Verhalten, welches die Bildung einer Doppelverbindung anzudeuten scheint. Die Verbindung ist jedoch hier weit weniger beständig, als zwischen jenen Chloriden und dem brennbaren Chlorplatin (beim Alkohol), und vielleicht noch in anderer Beziehung davon verschieden. Ich habe über diesen Punct noch keine befriedigende Auflösung erhalten können.

Analyse des Acechlorplatins.

Acechlorplatin, an der Luft gut getrocknet, verliert nichts am Gewicht, weder bei längerem Verweilen in einer Temperatur von 180°, noch beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure; es ist folglich als eine wasserfreie Verbindung zu betrachten, — mindestens ist sie frei von Krystallwasser.

Da ich Grund hatte anzunehmen, dass das Acechlorplatin ausser dem Platin wenigstens noch Chlor, Kohlenstoff, Wasserstoff enthalte und überdiess noch Sauerstoff enthalten konnte, so unternahm ich die Analyse in folgender Art.

A. 1,3807 Gr. Acechlorplatin, zuvor wohl getrocknet im Vacuum über Schwefelsäure, wurden mit einer grossen Menge wasserfreiem kohlensauren Natron vermischt, das Gemisch in einen Platintiegel gebracht, mit einer Lage von kohlensaurem Natron bedeckt und gehörig erhitzt. Die Masse wurde darauf ausgelaugt und mit Salpetersäure übersättigt. Das Ausgeschiedene wurde auf einem Filter gesammelt, gehörig ausgewaschen, an der Luft stark durchgeglüht, und wog nun 0,735 Gr. Die Auflösung gab durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd u. s. w. 1,069 Gr. Chlorsilber. Diess giebt für 100 Th. Acechlorplatin

Platin 53,2338.
Chlor 19,1010.

B. 1,0645 Gr. auf dieselbe Weise behandelten Acechlorplatins wurden durch gehöriges Erhitzen in einem Platintiegel verbrannt; der Rückstand bestand aus reinem Platin und wog 0,5705 Gr. Diess giebt für 100 Th. Acechlorplatin

Platin 53,594.

C. 1,689 Gr. Acechlorplatin (hier, wie immer, nach dem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure) gaben bei einer ähnlichen Behandlung 0,911 Gr. Platin, was für 100 Th. Acechlorplatin giebt

Platin 53,937.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nahm ich hier durch Verbrennen vor, theils mittelst Kupferoxyd, theils mit chromsaurem Bleioxyd, mit einer Beimischung von Kupferoxyd. Wie bekannt, hat man das chromsaure Bleioxyd in neuerer Zeit als besonders geeignet für die Analyse sehr kohlenstoffreicher Substanzen empfohlen, da die Verbrennung des Kohlenstoffes dadurch leichter geschieht als durch Kupferoxyd, z. Th. in Folge dessen, dass man durch sehr starke Erhitzung gegen das Ende die Entwickelung von Sauerstoff in der Masse bewirken kann; und für genaue Analysen *chlorhaltiger* organischer Stoffe ist dieses Salz sogar unentbehrlich, da die Anwendung des Kupferoxyds den Uebelstand herbeiführt, dass das

erzeugte Wasser mit Chlorkupfer verunreinigt wird, so dass folglich die Menge des Wasserstoffes zu hoch ausfällt.

Obgleich ich mich öfter überzeugt habe, dass man die Analyse einer chlorhaltigen Kohlenstoffverbindung durch Kupferoxyd allein mit vieler Genauigkeit ausführen kann, wenn man eine gehörig lange Schicht Kupferoxyd vorlegt, die nicht bis zum starken Glühen erhitzt wird, so halte ich doch die Anwendung des chromsauren Bleioxyds dabei für sehr vortheilhaft und machte bei dieser Gelegenheit Gebrauch davon.

Die Kohlensäure wurde übrigens in Kalilauge aufgefangen und der letzte Rest davon auf die gewöhnliche Weise durch einen Luftstrom ausgetrieben. Das Verbrennungsrohr war in eine abwärts gebogene Spitze ausgezogen, Korkstöpsel wurden nicht angewendet. Zur Entfernung jeder Spur von Wasser wurde die eingebrachte Masse auf die bekannte Weise durch Erhitzen im Wasserbade und Auspumpen getrocknet.

D. 1,334 Gr. Acechlorplatin gaben 0,947 Gr. Kohlensäure, 0,3425 Gr. Wasser. Diess giebt für 100 Theile

Kohlenstoff 19,6300
Wasserstoff 2,8553.

E. 1,248 Gr. Acechlorplatin gaben 0,8625 Gr. Kohlensäure und 0,3305 Gr. Wasser. Diess sind in 100 Theilen

Kohlenstoff 19,2210
Wasserstoff 2,9408.

Diese Versuche ergaben also für 100 Theile Acechlorplatin im Mittel:

Platin 63,5883
Chlor 19,1010
Kohlenstoff 19,4260
Wasserstoff 2,8980, folglich
Sauerstoff 4,9867.

Nun ist aber

$$\frac{53,5883}{1233,60} = 0,04345 = 1.$$

$$\frac{19,1010}{221,325} = 0,086299 = 2.$$

$$\frac{19,426}{76,437} = 0,25415 = 6.$$

$$\frac{2,898}{6,2398} = 0,46444 = 10.$$

$$\frac{4,9867}{100,00} = 0,049867 = 1.$$

Die daraus berechnete Elementarzusammensetzung des Acechlorplatins ist also:

1 At. Platin	=	1233,260
2 At. Chlor	=	442,650
6 At. Kohlenstoff	=	458,622
10 At. Wasserstoff	=	62,398
1 At. Sauerstoff	=	100,000
		2296,930.

Für 100 Th. Acechlorplatin giebt diess:

Pl. 53,6920
Ch. 19,2710
C. 19,6660
H. 2,7166
O. 4,3537.

Dieses stimmt, wie man sieht, sehr genau mit den angeführten Resultaten des Versuchs überein.

Nehmen wir an, zu einem Atom Aceton gehören $6C12H_2O$, so unterscheidet sich der mit 1 At. Platinchlorür verbundene Hydroxycarbonstoff durch eine Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, welche Wasser bilden. Nach Kane*) entsteht eine solche Verbindung unter andern durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, und sie konnte im freien Zustande erhalten werden. Sie verhält sich, ihrer Zusammensetzung nach, zum Aceton wie der Aether zum Alkohol. Denkt man sich das Aceton als Hydrat dieses Acetonäthers oder, wie ihn Kane nennt, des Mesityloxyds, folglich $= C_6H_{10}O + H_2O$, so kann man die Wirkung zwischen Platinchlorid und Aceton zum Theil darin suchen, dass die zwei Atome Chlor, welche 1 Atom Chlorid verliert, sich mit 2 At. Wasserstoff und 1 At. Aceton vereinigen, so dass dieses eine eigenthümliche Verbindung wird $C_6H_{10}O_2$, während der dabei gebildete Chlorwasserstoff ein anderes At. Aceton durch Katalyse zerlegt, in Wasser und Mesityloxyd, welches nun mit Platinchlorid die neue Verbindung $C_6H_{10}O + Pl.Cl_2$ erzeugt.

*) An dem angeführten Orte.

Ebenso wie die hierbei entstandene Platinverbindung sich in ihrer Zusammensetzung von der unterscheidet, welche bei der Einwirkung zwischen Alkohol und Platinchlorid entsteht, unter andern dadurch, dass das Chlorür einen oxydirten organischen Stoff aufnimmt, während es sich in dem brennbaren Platinchlorür nur mit einem Kohlenwasserstoff verbindet, so scheint sich auch kein Acetonaldehyd zugleich mit dem Acechlorplatin bilden zu können, während hingegen die Bildung des brennbaren Chlorplatins beim Alkohol immer mit der Bildung von Alkoholaldehyd vergesellschaftet ist, denn nach Kane ist jenes Aldehyd $= C_6H_6+O_2$.

Die Existenz der Verbindung $C_6H_{10}O_2$ ist indessen noch nicht erwiesen, und wie das ganze Verhalten des Alkohols eben so gut erklärt werden kann, wenn man annimmt, dass er ein Doppelhydrat von C_4H_8 sei, als wenn man annimmt, dass er das Hydrat des Oxydes $C_4H_{10}+O$ sei, so kann man das Aceton auch wohl betrachten als ein Doppelhydrat von einem Kohlenwasserstoff C_6H_8, oder vielleicht als das einfache Hydrat von C_3H_4, und hier scheint noch die letztere Hypothese den Vorzug zu verdienen. Nach Kane giebt es nämlich einen solchen Kohlenwasserstoff (das Mesitylen), der gleichfalls bei der Behandlung des Aceton mit einer gewissen Menge Schwefelsäure erzeugt wird. Und wird nun das Aceton angesehen als $C_3H_4+H_2O$, so kann man das Acechlorplatin betrachten als $(PtCl_2+C_3H_4)+(C_3H_4+H_2O)$, dadurch erzeugt, dass 2 At. Chlor bei der Bildung von Salzsäure mit 2 At. Wasserstoff aus 1 At. Aceton, 1 At. Sauerstoff auf dasselbe übergetragen und Acetonaldehyd gebildet habe, während die Salzsäure 1 At. Aceton durch Katalyse in Wasser und Mesitylen zerlegt hat, welches letztere mit 1 At. Platinchlorür und 1 At. unverändertem Aceton das Acechlorplatin liefert, so dass also die Wirkung durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$PtCl_4+3(C_3H_4+H_2O) = Cl_2H_2+C_3H_4O+[(PtCl_2+C_3H_4)+(C_3H_4+H_2O)]+H_2O.$$*)

*) Anstatt wie nach der ersten Theorie, durch die Gleichung: $Pt.Cl_4+C_6H_{12}O_2+C_6H_{12}O_2=Pt.Cl_2+C_6H_{10}O_2+H_2Cl_2+C_6H_{10}O+H_2O$, wobei man die Bildung eines Körpers annehmen muss, dessen Existenz noch nicht nachgewiesen worden ist.

Hierbei verdient noch, rücksichtlich der Zusammensetzung des brennbaren Chlorplatins aus Alkohol, beachtet zu werden, dass, wenn man Aetherin in demselben annimmt, dann 2 At. Platinchlorür mit 1 At. desselben verbunden sein müssen, so dass diese Verbindung in die Reihe der sogenannten Weinschwefelsäure und der damit verwandten Körper kommt; wogegen 1 At. Acechlorplatin, wenn darin Mesitylen angenommen wird, auf 1 At. davon (entsprechend 1 At. Aetherin) nur 1 At. Platinchlorür enthält, aber statt des andern Atoms ein At. Wasserstoffoxyd. Vielleicht steht in jedem Falle der Unterschied hinsichtlich der Anzahl dieser Zusammensetzungsglieder in Verbindung mit der verschiedenen Leichtigkeit, mit der sie Verbindungen mit den Chlorüren eingehen, ja ich habe sogar, durch mehrere hierüber angestellte Versuche (von denen ich bei anderer Gelegenheit reden werde), Ursache zu zweifeln, dass das Acechlorplatin damit wirkliche, dem brennbaren Chlorplatin entsprechende Doppelverbindungen geben könne.

Was übrigens die Wechselwirkung zwischen Platinchlorid und Aceton betrifft, so entsteht dabei eine grosse Menge von Stoffen, aber einige von diesen entstehen ganz sicher durch eine besondere Wirkung der gebildeten Salzsäure auf einen Theil Aceton, und überdiess vielleicht auf einige der Producte. Ferneren Aufschluss hierüber erwarte ich durch Versuche mit dem Destillat und dem Platinharz, von denen hier schon Einiges angeführt werden soll. Zuvörderst indessen muss betrachtet werden, was das Acechlorplatin bei seiner trocknen Destillation und bei der Destillation mit Wasser liefert.

Platincarburet.

Bei ungefähr 200° wird, wie schon erwähnt, das Acechlorplatin zerstört. Bei 215° begann in einem pneumatischen Destillationsapparat eine schwache Gasentwickelung; bei 240° war die Gasentwickelung ziemlich lebhaft, und es ging dabei ein braungefärbtes Liquidum über. Diess ging bei ziemlich langsam gesteigerter Hitze bis 275° gleichmässig fort; einige Male erschien in dem Apparate eine in ätherartigen Streifen herabfliessende farblose Flüssigkeit. Bei 300° war die Entwickelung von Gas und der braunen Flüssigkeit viel reichlicher. Endlich

wurde sowohl die Gasentwickelung als auch die Bildung des Liquidums höchst gering, bei diesem Wärmegrade des Oelbades, von dem alle die hier angeführten Wärmegrade gelten. Nun wurde der Apparat im Sandbade einer bis zum Glühen gesteigerten Hitze ausgesetzt. Die Gasentwickelung wurde dabei wieder lebhaft, und es bildete sich bei diesem letzten Glühen vollständig so viel Gas, als bei der Erwärmung im Oelbade. Die Erzeugung der Flüssigkeit war indessen in diesem Zeitraum viel geringer. Als endlich auch die lebhafte Glühhitze kein Gas mehr erzeugte, wurde die Operation unterbrochen; der Rückstand wurde nicht eher an die Luft gebracht, als bis er vollkommen abgekühlt war.

Das braune Destillat, welches so salzsäurehaltig war, dass es selbst an der Luft rauchte, sonderte beim Schütteln mit Wasser einen öligen Körper ab, welcher auf der wässrigen Flüssigkeit schwamm: er besass einen harzigen, zugleich aber ätherischen Geruch. Dem Maasse nach war diese Flüssigkeit bedeutend geringer, als die, woraus sie abgeschieden war.

Das entwickelte Gas war ein Gemenge von vieler Salzsäure, einem brennbaren Gase, welches wahrscheinlich leichter Kohlenwasserstoff war, und einer Spur von Kohlensäure.

Der Rückstand war schwarz, in einem etwas zusammengesinterten Zustande und ohne die geringste Spur von eingemengtem metallischen Platin. Es zeigte sich bald, dass er nur Kohlenstoff und Platin enthielt, und die Langsamkeit, mit welcher er an der Luft verbrannte, deutete darauf hin, dass er kein blosses Gemisch dieser beiden Stoffe war. Er ist ein wahres Carburet des Platins, eine Verbindung, welche man, so viel ich weiss, vergebens auf eine andere Weise hervorzubringen gesucht hat.

Das Gewicht des der Destillation unterworfenen Acechlorplatins betrug 1,689 Gr., das Gewicht des erhaltenen kohlenstoffhaltigen Rückstands war 1,0205 Gr. Das davon durch Verbrennung abgeschiedene metallische Platin wog 0,907 Gr. Also ist das Gewicht der aus dem Kohlenstoffplatin fortgebrannten Menge 1,0205—0,907=0,1135. Diess giebt für 100 Th. Kohlenstoffplatin:

Platin 88,878
Kohlenstoff 11,122.

Nun ist aber $\frac{88,878}{1233,260} = 0,072068$

und $\frac{11,12}{76,437} = 0,14550$

und endlich $\frac{0,14550}{0,072068} = 2,001.$

Folglich ist das Kohlenstoffplatin, welches auf diese Weise aus dem Acechlorplatin entstanden ist, PtC_2, oder eine Verbindung von einem Atom Platin und zwei Atomen Kohlenstoff.

In einer kleinen Retorte wurden 3,161 Gr. des im Vacuum getrockneten Acechlorplatins abgewogen. Die Retorte, an eine mit einem Ableitungsrohre versehene Vorlage angepasst, wurde, jedoch sehr langsam, über freiem Feuer erhitzt, zuletzt jedoch sehr heftig, bis kein Gas mehr entwickelt wurde. Die Mündung der Retorte, der Hals und der Tubulus wurden sehr sorgfältig mit Papier, das mit Aceton befeuchtet war, ausgewischt und sodann mit trocknem Papier ausgetrocknet, von Neuem erhitzt und mit Papier ausgetrocknet. Nun wurde gewogen, darauf wieder erhitzt und mit einer Röhre ausgesogen: Alles mit der höchsten Genauigkeit. Der Rückstand (Kohlenstoffplatin) wog 1,919 Gr. Diess giebt für 100 Th. Acechlorplatin

Kohlenstoffplatin = 60,708.

Jener erste Versuch gab auf 100 Th. Acechlorplatin

Kohlenstoffplatin = 60,017.

Das Mittel davon ist = 60,362,

und nach der Annahme, dass diess Kohlenstoffplatin PtC_2 sei, müssten 100 Th. Acechlorplatin 60,347 Kohlenstoffplatin hinterlassen. Da nun in 100 Th. Acechlorplatin, folglich in 60,362 Th. Kohlenstoffplatin, 53,692 Th. Platin enthalten sind, so enthalten 100 Th. Kohlenstoffplatin

Platin 88,959
Kohlenstoff 11,041.

Die Berechnung giebt

Platin 88,971
Kohlenstoff 11,029.

Um Gewissheit darüber zu erlangen, dass jener Rückstand frei von Chlor sei, glühte ich eine kleine Menge davon, welche

sehr sorgfältig mit feingeriebenem reinen Kalk vermischt war, stark und lange Zeit; darauf wurde die Masse mit Salpetersäure ausgezogen und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt; es zeigte sich aber erst nach längerer Zeit kaum eine unbedeutende Trübung.

Nach der angeführten Voraussetzung, dass die Zusammensetzung des Acechlorplatins $(PtCl_2+C_3H_4)+(C_3H_4+H_2O)$ sei, haben wir von den Erscheinungen bei der trocknen Destillation die Theorie: dass die 2 At. Chlor sich mit 2 At. Wasserstoff des ersten Hauptgliedes verbinden, während 2 At Kohlenstoff desselben Gliedes von dem Platin aufgenommen werden; das dritte At. Kohlenstoff verbindet sich mit den übrig gebliebenen 2 At. Wasserstoff zu ölbildendem Gase, welches durch Wechselwirkung mit dem einen At. Wasser des andern Hauptgliedes in Sumpfgas und Kohlensäure verwandelt wird; die gebildete Salzsäure geht zum Theil im freien Zustande fort, zum Theil wirkt sie auf das übrige Mesitylen ein.

Königswasser zerlegt beim Digeriren mit Kohlenstoffplatin dasselbe.

Es wurden 1,2425 Gr. Platincarburet mit mehrern Portionen Königswasser digerirt, bis die Einwirkung vorüber war, und darauf durch Kochen mit Wasser und passendes Abgiessen gewaschen. Obgleich die Farbe und die saure Reaction des Wassers schon verschwunden waren, so zeigten sich doch beide während des Eindampfens, weshalb das Auskochen mit Wasser wieder erneut wurde. Nun zeigte sich im Eingedampften keine Spur von etwas Aufgelöstem. Die völlig eingetrocknete, passend erwärmte Masse wurde beim Abkühlen in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Sie wog 0,1535 Gr. und war kohlschwarz. Sie wurde nun im Tiegel verbrannt. Der Rückstand, dessen Gewicht 0,008 betrug, war ein grauschwarzer Körper und verhielt sich wie Platin. 1,2425 Gr. Platincarburet hatten also 0,1527 Gr. Kohlenstoff gegeben, und diese betragen auf 100 Theile

Kohlenstoff 12,29.

Wahrscheinlich war noch ein wenig Chlorplatin zurückgeblieben.

Auch beim Glühen mit Kalkhydrat in einer Retorte giebt Acechlorplatin einen Rückstand von Kohlenstoffplatin; das De-

stillat scheint dabei Aceton zu enthalten, aber ausserdem noch einen andern Stoff. Wenn die Masse bei steigender Wärme aufgehört hat eine tropfbare Flüssigkeit zu geben, so liefert sie, bei fortgesetzter Erwärmung, noch lange Zeit ein brennbares Gas, ein Verhalten, welches gleicher Weise mit der angenommenen Zusammensetzungsart übereinstimmt.

Aceplatinoxydul.

Bei der Zersetzung des Acechlorplatins durch blosses Kochen mit Wasser wird ein kohlschwarzer, pulverförmiger Körper erhalten, welcher zum Wenigsten analog mit dem ist, welcher bei der Behandlung des Platinchlorür mit Alkohol, und unter mehrern Umständen aus dem brennbaren Chlorplatin durch Alkohol erhalten wird. Dieser Körper (welchen ich in meiner Abhandlung: „*De chlorido platinae et Alkohole vini sese inricem permutantibus etc. Havniae 1830*“ *sedimentum platinicum nigrum* genannt habe,) ist vielleicht wesentlich eine Verbindung von Platinoxydul mit Aetherin; da er indessen immer mit mehr oder weniger metallischem Platin vermengt erhalten wird, so ist es unmöglich, etwas durch die Analyse darüber zu bestimmen. Aus dem Acechlorplatin indessen wird er gewöhnlich auf die angegebene Weise ohne eine Spur von eingemischtem metallischen Platin erhalten. Ich will ihn, wenigstens bis auf Weiteres, *Aceplatinoxydul* nennen.

Gleich wie jener Niederschlag verbrennt er bei einiger Erhitzung mit einem heftigen Knistern und einem nicht unbedeutenden Knall; die Entzündung erfolgt schon sogar, wenn man, nachdem er im Vacuum getrocknet worden ist, die Luft schnell in die Glocke einströmen lässt und also durch schnelle Absorption von Luft eine Wärmeentwickelung herbeiführt. In der Luft auf eine passende Weise mit Alkohol in Berührung gebracht (z. B. wenn man eine dünne Lage davon auf Papier bringt, welches mit Alkohol befeuchtet ist), brennt er auf dieselbe Weise ab und entflammt gewöhnlich auch den Alkohol dadurch; reines Aceton und Aether haben diese Wirkung nicht. Mit Aceton gab er zwar nicht sogleich, aber nach 24stündigem Stehen eine etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit, obwohl sich nur wenig aufgelöst haben konnte. Concentrirte Salzsäure gab beim Stehen und bei der Digestion mit derselben eine röthlichbraune Flüssigkeit, aber das Pulver war nicht vollkommen un-

löslich darin. Salpetersäure wirkte nicht lebhaft darauf ein. Selbst nach längerer Digestion mit Königswasser bleibt ein Theil mit gelblicher Farbe ungelöst, während sich ein anderer Theil mit derselben Farbe auflöst.

Die Erscheinungen und die näheren Umstände bei seiner Entstehung ergeben sich aus folgendem Versuch, wobei ich zu gleicher Zeit das Verhältniss zwischen der Menge des Productes und dem angewendeten Acechlorplatin zu bestimmen suchte.

Es wurden 3,8415 Gr. Acechlorplatin mit Wasser angerührt und zugleich mit einer grössern Menge desselben (ungefähr 40 Theile Wasser auf 1 Theil Salz) in einem langhalsigen Kolben gespült. Ein wenig löste sich mit gelber Farbe auf, jedoch schon nach ½ Stunde begann die Flüssigkeit einen Stich in das Braune anzunehmen. Den Tag darauf war sie stark braun, und selbst von dem Ungelösten hatte etwas eine bräunliche Farbe angenommen. Der Kolben wurde nun, nachdem er mit einem Destillationsrohr an eine Vorlage angebracht war, durch Anwendung eines starken Chlorcalciumbades erhitzt. Die darin befindliche Masse hatte schon bei einer dem Kochpuncte nahen Temperatur fast vollständig eine braune Farbe angenommen. Beim fortgesetzten Kochen wurde das Ungelöste schwarzbraun gefärbt. Es zeigte sich kein besonderes Aufschäumen, und es konnte keine Gasentwickelung recht deutlich beobachtet werden. Einige Zeit behielt die über dem festen Niederschlag stehende Auflösung eine braune aber nicht sehr starke Farbe; als indessen das Kochen nach einem mehrmaligen Zusatze von neuen Portionen Wasser fortgedauert hatte und einmal bis fast zur Trockne fortgesetzt worden war, so war auch die überstehende Flüssigkeit vollständig entfärbt und klar geworden. Das, was sich von dem festen Körper etwa an das Glas festgesetzt hatte, wurde davon abgelöst und auf eine passende Weise in der Flüssigkeit vertheilt und wieder einige Zeit damit gekocht. Die zuletzt über dem kohlschwarzen Pulver stehende Flüssigkeit wurde eingedampft und gab dabei einen sehr unbedeutenden Rückstand, welcher dem übrigen Festen hinzugefügt wurde.

Die saure ungefärbte abdestillirte Flüssigkeit hatte einen acetonartigen, aber, wie es schien, noch eigenthümlichen Geruch.

Die zuerst übergegangene Portion wurde bei längerem Stehen etwas milchicht; da indessen das Ganze, welches natürlich sehr wasserhaltig war, zu einer genügenden Untersuchung nicht hinreichte, so wurde sie nicht weiter angewendet.

Das schwarze pulverförmige Product wurde auf einem gewogenen Filter mit kochendem Wasser ausgesüsst, bis das Durchlaufende nicht mehr eine Spur von einer sauren Reaction zeigte. Es wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und die Luft vorsichtig hineingelassen.

Das auf diese Weise erhaltene getrocknete Aceplatinoxydul wog 2,23 Gr., was auf 100 Theile Acechlorplatin ausmacht

Aceplatinoxydul 58,05.

Bei dem andern Versuch, wie dieser angestellt, nur dass das Pulver in einem zuvor gewogenen Kolben ausgewaschen und nach gehöriger Reinigung der Aussenseiten, in diesem getrocknet und gewogen wurde, gaben 0,9905 Gr. Acechlorplatin 0,581 Gr. Aceplatinoxydul, was auf 100 Theile von jenem ausmacht

Aceplatinoxydul 58,658;

als Mittelzahl hat man also 58,354.

Da nun in 100 Theilen Acechlorplatin 53,692 Platin sind, so erhält man für 100 Theile Aceplatinoxydul

Platin 92,01.

Uebrigens hoffe ich sobald als möglich diese interessante Verbindung einer vollständigen Analyse und im Ganzen einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Ich hoffe um so mehr hierzu in den Stand zu kommen, als es höchst wahrscheinlich derselbe Stoff ist, den man in sehr reichlicher Menge erhält, wenn der oben angeführte wässrige Auszug des Platinharzes, nachdem er Acechlorplatin gegeben hat, einer Erwärmung unterworfen wird.

Wird nämlich diese dunkelbraune Flüssigkeit in einem Destillationsapparat erhitzt, so entsteht sehr bald ein lebhaftes Brausen und Schäumen in der Masse, wobei eine salzsäurehaltige Flüssigkeit übergeht, die ausser unverändertem Aceton noch einen eigenthümlichen Stoff enthält; eine wirkliche Gasentwickelung habe ich nicht wahrnehmen können. Nach einer kurzen Zeit hat sich ein schwarzer pulverförmiger Körper in grosser Menge ausgeschieden, und nachdem fast die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt war, war der Rest derselben gewöhnlich

farblos. Der ausgeschiedene, gut ausgewaschene und getrocknete Körper verhielt sich in der Wärme und gegen Alkohol u. s. w. ganz wie jener, welcher bei der Behandlung von reinem Acechlorplatin mit Wasser erhalten worden war. Nur muss bemerkt werden, dass er auf diese Weise leicht mit metallischem Platin verunreinigt erhalten wird, und namentlich gegen Ende der Arbeit. Man muss ihn daher absondern, wenn die Flüssigkeit anfängt farblos zu werden.

Acechlorplatin mit Kalihydrat in Alkohol.

Bei Behandlung des Acechlorplatins mit einer alkoholischen Kalilauflösung erhielt ich einen schwarzen pulverförmigen Körper, welcher zwar Einiges mit dem Aceplatinoxydul gemein hatte, aber doch auch Verschiedenheiten von demselben zeigte.

Als nämlich eine Portion Acechlorplatin mit einer ziemlich starken und so gut wie farblosen Auflösung von Kalihydrat in Alkohol von 99° angerührt wurde, so erhielt ich eine braune teigartige Masse. Beim Erhitzen in einem Destillationsapparat wurde fast Alles schwarz. Es zeigte sich kein besonderes Schäumen und Brausen in der Masse. Nach dem Uebertreiben von ungefähr $\frac{1}{4}$ war ein kohlschwarzes Pulver und eine darüberstehende braungelbe Flüssigkeit gebildet worden. Nach fortgesetzter Destillation und bei Zusatz von etwas mehr reinem Alkohol war die Flüssigkeit nur wenig gefärbt. Nach dem Abgiessen wurde das Pulver mit Alkohol, dem ein wenig Salzsäure beigemengt war, ausgewaschen und dann vollständig mit kochendem Wasser.

Der auf diese Weise erhaltene, gehörig getrocknete schwarze Körper schien von eingemengtem metallischen Platin frei zu sein. Beim Erwärmen und gegen Alkohol verhielt er sich wie das Aceplatinoxydul, und mit Aceton entzündete er sich nur, wenn diesem ein wenig Alkohol beigemengt war. Salzsäure wirkte jedoch nur unbedeutend darauf ein, und Königswasser löste dagegen bei der Digestion das Ganze leicht auf. — Ist er vielleicht als Folge der Einwirkung des abfiltrirten Alkohols eine sauerstofffreie Verbindung des Platins mit einem eigenthümlichen Kohlenwasserstoff? —

Das hierbei erhaltene Destillat roch nach Salzäther, hatte aber ausserdem noch einen besonderen Geruch.

Acechlorplatin in Aceton gelöst mit Ammoniak.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine klare Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, die mit Wasser, oder noch besser mit Eis, umgeben ist, so scheidet sich alsbald ein gelbgefärbter Körper in Gestalt eines hellgelben krystallinischen Pulvers ab. Durch fortgesetztes Hineinströmen von Ammoniak löst sich dieses wieder auf, und selbst bevor die Auflösung mit Ammoniak gesättigt ist, wird eine klare, etwas bräunlichgelbe Flüssigkeit erhalten. Unterwirft man diese im Wasserbade und bei gelinder Hitze der Destillation, so geht zuerst unter Entwickelung von Ammoniakgas ein mehr oder weniger ammoniakalisches Aceton über; dieses wird durch Wasser nicht im Geringsten getrübt. Wird dieses Destillat abgesondert, und setzt man, wenn der Geruch nach Ammoniak bedeutend sich verloren hat, die Destillation weiter fort, so bekommt man anfangs eine ungefärbte Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser sehr milchicht wird; darauf, bei der Destillation in einem Bade von einer concentrirten Chlorcalciumlösung, erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, welche, mit Wasser vermischt, einen darauf schwimmenden öligen Körper giebt; bei bedeutend stärkerer Wärme und bei einer starken Neigung des Retortenhalses bekommt man einen braungelben etwas dickflüssigen Körper, der mit Wasser eine bedeutende Menge des öligen Körpers abscheidet.

Der Rückstand wurde dabei mehr und mehr dickflüssig und von braungelber Farbe; bald darauf begann ein körnig krystallinischer röthlichbrauner Körper sich daraus abzusetzen. Liess man ihn nun stehen, und vermischte man die abgekühlte, aus jenem festen körnigen Körper und einem dicken rothbraunen Sirup bestehende Masse mit Aether und rührte beide gut zusammen, so erhielt man eine röthlichbraun gefärbte Auflösung und einen gelbbraunen unauflöslichen Körper, welcher, mit Aether so lange gewaschen, bis dieser beinahe nicht mehr gefärbt wurde, und darauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, eine reine gelbe Farbe und ein salzartiges Ansehen besass. Ich bezeichne ihn für's Erste mit dem Namen *Acechlorplatin-Ammoniak mit Aceton.* Das Aceton wirkt nur schwach darauf ein, und er kann daher auch sehr gut durch dieses von jenem braunen Körper befreit werden. Alkohol hingegen löst ihn leicht

auf und Aether fällt ihn aus dieser Lösung, wenn er in gehöriger Menge zugesetzt wird. Von Wasser wird er namentlich leicht und in sehr grosser Menge aufgelöst und liefert damit eine braungelbe Flüssigkeit. Beide Auflösungen reagiren, selbst wenn das Salz lange im Vacuum über Schwefelsäure gestanden hat, stark alkalisch, obwohl sie nicht ammoniakalisch riechen. Die wässrige Auflösung kann selbst bis zur Trockne eingedampft werden, ohne eine Abscheidung oder sonst ein Zeichen der Zersetzung wahrnehmen zu lassen. Die wässrige Auflösung giebt mit einer gewissen Menge Kalilauge beim Erwärmen einen schwachen gelblichen Niederschlag, der durch mehr Kali wieder verschwindet; dabei zeigte sich zum Mindesten nur eine sehr schwache Entwickelung von Ammoniak. Beim Liegen an der Luft nahm dieses Salz bald an den äussersten Kanten der Masse eine braune Farbe an und zugleich das Ansehen eines beginnenden Zerfliessens, es schien indessen als beruhe diese Veränderung des Salzes mehr auf dem Sauerstoff als auf dem Wasser in der Luft. Es schien mir als seien einige Portionen des Salzes diesen Veränderungen mehr unterworfen gewesen als andere, und ich bin daher unsicher, ob dieses Verhalten für den Körper wesentlich ist oder nur eine Folge der Einmengung eines fremden Stoffes. Beim Kochen nimmt das Aceton mehr von dem Acechlorplatin-Ammoniak auf, als bei der gewöhnlichen Temperatur. Das, was nach dem Au-kochen mit vielen und ziemlich grossen Portionen Aceton übrig geblieben war, verhielt sich in allen Beziehungen wie vorher, und ich konnte auch keinen besondern Unterschied an dem bemerken, was durch Eindampfen der Auflösung erhalten worden war.

Das Acechlorplatin-Ammoniak verkohlt sich bei der trocknen Destillation, bedarf aber dazu einer ziemlich beträchtlichen Hitze. Im offenen Feuer kann man es bis zum Verbrennen mit Flamme bringen, dann muss es aber, um diese zu unterhalten, wiederholt stark erhitzt werden.

Eine alkoholische Auflösung dieses Salzes giebt mit einer alkoholischen Lösung des Platinchlorids einen sehr starken grünlich-gelben Niederschlag, aber die darüber stehende Flüssigkeit ist noch gelb gefärbt und giebt mit Aether, obwohl in geringer Menge, einen hellgelben etwas schleimigen Niederschlag,

der, auf einem Filter getrocknet, sich an der Luft schnell in einen braunen theerartigen Körper umwandelt. Das mit Platinchlorid Ausgefällte ist reich an einem kohlenstoffhaltigen Körper.

Bei einigen Versuchen sammelte ich den Körper auf, welcher sich zu Anfang des Einströmens von Ammoniakgas ausscheidet. Ich erhielt ihn nur in geringer Menge und hatte noch nicht Gelegenheit zu entscheiden, ob er wesentlich verschieden sei von dem, welcher später auf die angeführte Weise erhalten wurde. Im ersten Augenblick konnte man ihn blos für Salmiak halten, nur mit einer Einmischung des andern Salzes; aber er liefert bei der Destillation zu viel Kohle, und diese wiederum beim Verbrennen zu viel Platin, um dafür gehalten werden zu können. Er entsteht auch, wie leicht einzusehen ist, wenn man zu einer Flüssigkeit, die durch anhaltendes Einströmen von Ammoniak wieder klar geworden ist, eine Auflösung von Acechlorplatin in Aceton setzt. Wie es scheint, so hat diese Ausscheidung und die Wiederauflösung ihren Grund darin, dass das Acechlorplatin-Ammoniak in reinem Aceton schwieriger auflöslich ist, als in Aceton, welches eine gewisse Menge jenes öligen Körpers enthält, der abgesondert oder erzeugt wird durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das aufgelöste Acechlorplatin. Giesst man nämlich das erste, sehr ammoniakhaltige, aber nichts von dem Oeligen enthaltende Destillat zu einer Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, so scheidet sich dasselbe aus; setzt man aber hierauf, wenn auch in sehr geringer Menge, das letztere ölartige Destillat hinzu, so wird selbst die sehr getrübte Flüssigkeit vollkommen klar.

Jenen öligen Körper habe ich jedoch nur in ziemlich geringer Menge erhalten und noch nicht in einen constanten Zustand versetzen können. Er ist ziemlich schwer flüchtig, und das meiste wird erhalten bei der Destillation der ätherischen oder acetonigen röthlich-braunen Flüssigkeit, die bei der Behandlung des salzartigen Rückstandes mit Aether oder Aceton, zur Entfernung des braunen Stoffs, erhalten wird. Der grösste Theil des Aceton kann mit Hülfe eines Destillirapparats mit dem oben abgebildeten Rohre abgeschieden werden; den Rest kann man durch Wasser entfernen, aber das Oel selbst scheint darin ziemlich leicht auflöslich zu sein, besonders bei Gegen-

wart von mehr Aceton. Selbst als Rückstand von mehreren Destillationen reagirt es stark alkalisch. Es lässt sich schwierig in Brand setzen, und die Flamme scheidet viel Russ ab.

Acechlorplatin mit einer alkoholischen Ammoniaklösung.

In Alkohol von 98° Tr., welcher mit trocknem Ammoniakgas gesättigt worden war, wurde eine Portion Acechlorplatin vertheilt; es löste sich darin mit röthlichbrauner Farbe auf. Bei einem gewissen Verhältniss war die Flüssigkeit neutral; aber dann wurde zuletzt ein Ueberschuss der ammoniakalischen Flüssigkeit angewendet; beim Filtriren blieb eine höchst unbedeutende Menge von Ungelöstem zurück. Die röthlichbraune Auflösung wurde sofort mit einer grossen Menge Aether geschüttelt. Dabei sonderte sich ein Körper in Gestalt grosser gelber Flocken ab, ebenso wie bei der Darstellung des Acechlorplatin-Ammoniaks mit Aceton, nur vielleicht ein wenig mehr gefärbt, und die darüber stehende Flüssigkeit, welche anfangs bräunlichgelb war, wurde beim Auswaschen mit mehrern Portionen Aether zuletzt so gut wie farblos und hinterliess beim Verdunsten so gut wie nichts. Nun wurde filtrirt und das Aufgesammelte schnell im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es war nun eine hellgelbe lose Masse, nur hie und da war an den Kanten etwas von der braungelben klebrigen Substanz zum Vorschein gekommen, ebenso wie bei dem Salz mittelst der Acetonlösung. Sie löste sich sehr leicht in Wasser, wenigstens theilweise in Alkohol, wurde aber davon weit weniger schnell und reichlich aufgenommen, als das Salz mit Aceton-Ammoniak. Bei einem andern Versuch, der mit einer etwas grössern Portion angestellt wurde, verhielt sich Alles, wie es eben angegeben ist, nur mit dem merkwürdigen Unterschiede, dass, obwohl alle Materialien so wie alle Umstände dieselben waren, ausgenommen vielleicht, dass im Verhältniss etwas mehr Ammoniakflüssigkeit als beim ersten Versuch angewendet worden war, jetzt ein dunkelrother salzartiger Körper in nicht unbeträchtlicher Menge in der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit ungelöst zurückblieb. Dieses rothe Salz war an der Luft unveränderlich, in Wasser vollständig unauflöslich; beim Kochen damit wurde es schwarz, ungefähr wie Acechlorplatin. Aether

schien nicht darauf einzuwirken, kochender Alkohol nur schwach. Aceton wirkte mehr, so dass die Flüssigkeit sich stärker färbte, aber gelb; sehr bald indessen wurde bemerkt, dass zu vollständiger Auflösung sehr viel Aceton erforderlich sein würde, wenn diese überhaupt erfolgen kann. Die ziemlich stark gefärbte gelbe Flüssigkeit gab beim Eintrocknen sehr wenig von dem gelben Körper. Durch Wasser wurde die Acetonlösung nicht trübe. Selbst ziemlich starke Salzsäure wirkt wenig oder gar nicht auf das rothe Pulver bei der gewöhnlichen Temperatur; beim Kochen hingegen löste sie es vollständig, aber auch mit gelber Farbe auf. Es liess sich besonders leicht entzünden und brannte mit stark leuchtender Flamme, welche in's Grüne spielte, weiter fort, selbst wenn die Masse aus der Spiritusflamme entfernt wurde. Bei der trocknen Destillation gab es erst bei starker Hitze ein salmiakartiges Sublimat in bedeutender Menge, ein wenig einer farblosen, nach Aceton riechenden Flüssigkeit und einen kohligen, nicht metallischen Rückstand, welcher an der Luft zu Platin verbrannte.

Das bei diesen Versuchen auf die beschriebene Art erhaltene, gut ausgewaschene und getrocknete gelbe Acechlorplatin-Ammoniak verhielt sich wie das aus dem ersten Versuche; nur schien es weniger veränderlich an der Luft zu sein.

Sowohl die alkoholische und ätherische Flüssigkeit, aus denen dieses Salz ausgefällt worden war, als auch der zu dem Auswaschen angewendete Aether gaben ein Destillat, worin zu keiner Zeit beim Vermischen mit Wasser etwas von dem ölartigen Körper entdeckt werden konnte, den man bei der Bereitung des Salzes mit Aceton-Ammoniak bekommt.

Acechlorplatin mit wässriger Ammoniakflüssigkeit.

Das Acechlorplatin wurde mit sehr wenigem wässrigen Ammoniak angerührt; dadurch wurde eine anfangs gelbe, dann röthlichbraune Flüssigkeit erhalten, während ein Theil ungelöst blieb. Gegen den Geruch war die Flüssigkeit neutral, nicht aber gegen die Probefarben. Sowohl bei mehr Wasser, als auch bei mehr Ammoniak, oder auch bei mehr Salz blieb ein Theil desselben ungelöst; ausserdem fand ein acetonartiger Geruch statt. Nun wurde das Ganze, die bräunlichgelbe Auf-

lösung und das theilweise röthliche Pulver, der Destillation unterworfen. Dabei zeigte sich fast keine Farbenveränderung, vielleicht ausgenommen, dass es dabei schneller, aber weniger als vorher, braun wurde; in der Retorte wurden deutlich ätherartige Streifen bemerkt. Als die Flüssigkeit ein wenig gekocht hatte, war Alles vollständig aufgelöst zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit.

Bei einem andern Versuch mit einer grössern Portion zeigte sich gleichfalls diess Verhalten, dass nämlich bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil ungelöst blieb, wiewohl eine grosse Menge Wasser hinzugefügt worden war, und dass bei anhaltendem Kochen sich doch endlich Alles auflöste. Selbst nachdem das Kochen einige Zeit gedauert hatte, besass das noch ungelöste Pulver eine reingelbe Farbe. Es war ein merklicher, obwohl nicht starker, Ueberschuss von Ammoniak angewandt worden. Bald nachdem Alles gelöst war, hatte die Flüssigkeit eine etwas bräunlichgelbe Farbe, aber dieses Mal wurde sie beim fortgesetzten Kochen etwas dunkeler, und es sonderte sich, obwohl in unbedeutender Menge, ein schwärzlicher Körper aus. Ein Theil der abfiltrirten Flüssigkeit gab im Vacuum über Schwefelsäure eine dunkelbraune, spröde, nicht deutlich krystallisirte Masse. In Alkohol war sie wenigstens theilweise auflöslich, aber nur langsam und in geringer Menge. Das dieses Mal erhaltene Destillat hatte zwar den ätherartigen Streif nicht gezeigt, indessen verrieth der Geruch ausser dem Ammoniak noch einen ätherischen Körper.

Acechlorplatin mit Ammoniakgas.

Reines gut getrocknetes Acechlorplatin wurde in einem feingepulverten Zustande in einem ausgeblasenen Rohre, dessen herabgebogener Schenkel in einen Kolben ging, der mit einem seitwärts ausgehenden angekitteten Leitungsrohre versehen war, einem durch Kalihydrat gehenden Strom von Ammoniakgas ausgesetzt. Selbst nach lange dauerndem Hinüberströmen zeigte das Salz so gut wie kein verändertes Aussehen, selbst bei starker Abkühlung des Rohrs; auch bei ziemlich starker Erhitzung desselben zeigte sich nichts in dem Vorlagekolben. Indessen, als das Salz lange Zeit dem Ammoniak ausgesetzt gewesen war und nun genauer untersucht wurde, so zeigte es

sich, wenigstens grossen Theils, in Wasser und in Alkohol auflöslich, aber nur ziemlich wenig in Aceton. Die wässrige Auflösung konnte ohne Zersetzung stark gekocht werden; bei der trocknen Destillation gab das Salz in grosser Menge ein salmiakartiges Sublimat.

Destillat von Aceton mit Platinchlorid.

Das bei der Behandlung des Aceton mit Platinchlorid zur Darstellung des Acechlorplatins u. s. w. erhaltene Destillat erfordert aus mehrern Gründen eine genauere Untersuchung. Bis jetzt habe ich nur wenig Zeit darauf verwenden können. Es erleidet bei der Aufbewahrung, selbst sorgfältig gegen Licht und Luft geschützt, eine Veränderung, die mit sich bringt, dass es seine ursprüngliche klare und farblose Beschaffenheit verliert und schwarzbraun und vollkommen undurchsichtig wird.

Platinharz.

Was endlich das in grösster Menge erhaltene Product betrifft, welches ich *Platinharz* genannt habe, so bleibt auch dabei noch Manches zu bestimmen übrig; doch kann ich es nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit die wichtigsten von meinen darüber gesammelten Erfahrungen anzuführen.

So wie man es nach der Ausscheidung des grössten Theils des Acechlorplatins durch Krystallisation auf die oben zuletzt angegebene Weise erhält, ist es sehr salzsäurehaltig und schliesst ausserdem eine nicht unbedeutende Menge von unverändertem Aceton ein. In diesem Zustande erhält es sich bei der gewöhnlichen Temperatur weich (von der Consistenz zwischen Pech und Theer), und so behandelt mit Wasser giebt es einen mit brauner Farbe löslichen Theil ab; in dieser sauren Auflösung ist unter Andern, wie erwähnt, etwas Acechlorplatin aufgelöst. Aus der in Wasser unauflöslichen, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrockneten, nun spröden, leicht zu Pulver zerreiblichen Masse zieht Alkohol von 80° nur einen gewissen Theil aus, Alkohol von 93° einen grössern Theil, absoluter Alkohol noch einen Theil, Aether darauf einen andern Theil, Aceton (schon bei der gewöhnlichen Temperatur) von dem noch nicht unbedeutenden Rückstand noch einen Theil,

welcher grösstentheils durch Aether niedergeschlagen werden kann.

Aus dem Rückstande löst sich beim Kochen noch etwas auf, und endlich bleibt eine schwarze Masse, welche in allen jenen Flüssigkeiten unlöslich ist. Alle Auflösungen sind mehr oder weniger dunkelbraun und im Allgemeinen, selbst bei wenig aufgelöster Substanz, fast bis zur Undurchsichtigkeit stark gefärbt bei der Betrachtung einer filtrirten Flüssigkeit von ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser. Aus dem alkoholischen Auszug scheidet Wasser, aus dem Aetherauszug Alkohol und aus dem Acetonauszug Aether einen Theil aus, das erste mit einer grauschwarzen, schwarzbraunen oder selbst kohlschwarzen Farbe. Die bei dem Auskochen mit Aceton erhaltene Auflösung enthält meist einen Theil Acechlorplatin; dieses wird aber, selbst nach mehrmaliger Krystallisation, von etwas grünlich-gelber Farbe erhalten. Auch ist in der Flüssigkeit, welche nach dem Fällen der mit kaltem Aceton ausgezogenen Auflösung mit Aether erhalten wird, etwas Acechlorplatin enthalten; vielleicht nur in Folge davon hat dieser Niederschlag zuweilen eine krystallinische Beschaffenheit, die übrigen sind schleimig. Beim vorsichtigen Verdampfen gaben alle Auflösungen das Aufgelöste ohne bemerkbare oder wenigstens ohne bedeutende Veränderung. Der Rückstand von den alkoholischen Lösungen wird schnell und vollständig von kaustischer Kalilauge aufgenommen; der von der ätherischen und der schwarze von der in Aceton wird dagegen nur wenig oder gar nicht davon aufgelöst. Alle gaben bei der trocknen Destillation Kohlenstoffplatin und ein Gas, welches zum Theil brennbar ist, so wie auch ein chlorhaltiges Destillat, welches entweder aus einem farblosen dünnflüssigen und einem braunen oder gelben mehr oder weniger dünnflüssigen Körper, oder beinahe nur aus dem letzten besteht. Der Rückstand des alkoholischen Auszugs schwillt beim Schmelzen sehr bedeutend auf, der von den übrigen wenig oder nicht. Das erhaltene Kohlenstoffplatin verbrennt in der Luft mehr oder weniger langsam und lässt offenbar ungleiche Mengen von Platin zurück.

Hiernach erscheint es gewiss, dass das rohe Platinharz 3 oder 4 verschiedene Stoffe enthält. Diese aber durch die angeführten Mittel gehörig von einander getrennt zu erhalten, ist

kaum möglich, theils weil, wie während der Arbeit zu beobachten ist, der eine mehr oder weniger, wenigstens gewöhnlich, den andern begleitet, theils weil sie während der Arbeit, wenigstens theilweise, eine Veränderung erleiden, wie es scheint, durch die Einwirkung der Luft; z. B. wenn man bei ununterbrochenem Ausziehen mit Alkohol, bei dem Auswaschen damit und beständig fortgesetztem Giessen auf ein Filter, am Ende so weit gekommen ist, dass das Abfliessende nur noch eine hell braungelbe Farbe hat, und man den folgenden Tag wieder Alkohol zugiesst, so bekommt man bald auf's Neue eine sehr stark gefärbte dunkelbraune Flüssigkeit, aber nun ziemlich bald wieder eine nur wenig bräunlichgelbe, und dieses wiederholt sich nach neuem Stehen. Hat man sogleich, nachdem sich das Ausziehen mit Alkohol jenem Puncte genähert hat, Aether zum Ausziehen angewandt und damit ohne Unterbrechung fortgefahren, bis dieser, der anfangs lange eine schwarzbraune Auflösung gab, nur schwach braungelb durchgeht, und darauf wieder Alkohol zugegossen, so dauert es nicht lange, bis man dadurch wieder eine Zeit lang eine stark gefärbte dunkelbraune Flüssigkeit bekommt, und wenn dieser (was jedoch nun ziemlich bald stattfindet) mit bräunlichgelber Farbe abläuft, und man dann auf's Neue Aether anwendet, so wird wieder eine Zeit lang eine schwarzbraune Auflösung erhalten, und diess vielfache Male. Bei den Ausziehungen mit Aceton nach der Behandlung mit Aether zeigt sich zum Theil etwas Aehnliches. Auch habe ich diesem Verhalten nicht durch Ausziehungen bei der Siedehitze vorbeugen können. Und, wenn man die letzte Ausziehung mit Aceton ausnimmt, so habe ich durch nichts den Punct erreichen können, bei welchem die Flüssigkeit farblos durchgeht.

Bei den Versuchen über das Verhalten eines Auszugs von Platinharz in Alkohol oder Aceton mit Ammoniakgas habe ich Wirkungen erhalten, die vielleicht besser zum Zweck führen. In jeder Beziehung verdienen diese Erscheinungen mitgetheilt zu werden.

Wird trocknes Ammoniakgas in einen stark dunkelbraunen Auszug des Platinharzes, das ziemlich von freier Säure befreit worden ist, mit Alkohol geleitet, so entsteht bald ein reichlicher, gelber, krystallinischer, pulverförmiger Niederschlag, der bei-

nahe das Ansehen von Chlorplatinammonium hat. Die mit Ammoniak etwas übersättigte, filtrirte, noch stark gefärbte braunschwarze Auflösung gab bei der Destillation bis auf etwa $\frac{1}{4}$ noch einen krystallinischen pulverförmigen Körper, der fast dasselbe Ansehen hatte wie der erste. Als die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit weiter abdestillirt und darauf mit Aether versetzt wurde, so schied sich ein brauner krystallinischer Körper ab. Wenn die davon abfiltrirte dunkelbraune, ätherische Flüssigkeit noch weiter abdestillirt wurde (hier, wie überall, in einem Wasser- oder Chlorcalciumbade), und man den Rückstand darauf mit Aether behandelte, so schied sich ein darin unauflöslicher, fast schwarzer krystallinischer Körper ab. Wurde dann die davon abfiltrirte, dunkelbraune, ätherische Auflösung im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet, so blieb eine dicke, sirupartige, durchsichtige Masse von rothbrauner Farbe zurück, die nach drei- bis viertägigem Stehen im Vacuum zu einem firnissartigen, spröden, rothbraunen, fast durchsichtigen Körper wurde. In Alkohol aufgelöst und mit trocknem Ammoniakgas gesättigt oder übersättigt, gab sie noch, aber nur in sehr geringer Menge, jenen gelben krystallinischen Körper. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liess beim Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine rothbraune Masse zurück, die, wieder mit Aether ausgezogen, ein wenig von dem krystallinischen Körper zurückliess. Zu der abgeschiedenen rothbraunen, ätherischen Auflösung wurde Alkohol gesetzt, und diese Flüssigkeit auf's Neue mit trocknem Ammoniakgas übersättigt. Nun schied sich nichts aus. Auch liess die bei dem Eintrocknen dieser Auflösung im Vacuum erhaltene Masse nichts zurück, wenn sie nun wieder mit Aether behandelt wurde, aber alles löste sich leicht zu einer vollkommen klaren, rothbraunen Flüssigkeit auf, die beim Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure jene rothbraune, durchsichtige, firnissartige, spröde Masse zurückliess. Der so erhaltene Körper schien nun als ein bestimmter Stoff betrachtet werden zu können; ich will ihn hier *indifferentes Platinharz* nennen.

Die alkoholische Auflösung dieses Stoffes giebt mit Wasser eine Ausscheidung von grossen Flocken mit gelbbrauner Farbe. Er verhielt sich vollkommen neutral. Beim Versetzen mit Salzsäure wurde sie ein wenig dunkler gefärbt, aber ohne Aus-

scheidung. Die alkoholische Auflösung giebt durch salpetersaures Silber sogleich nichts; aber beim Stehen des Gemisches schied sich ein graugelber Körper in grosser Menge ab. Bei der trocknen Destillation einer sehr kleinen Portion gab er bei starker Hitze einen gelben harzartigen Russ und einen Dampf von saurem, erstickendem Geruch. Von einer Salmiaksublimation liess sich hier nichts beobachten. Der Rückstand war kohlig. In die Spiritusflamme gebracht, verbrannte es leicht mit einer stark leuchtenden, aber dabei sehr stark russenden Flamme und liess, aber verhältnissmässig sehr wenig, Platin zurück.

Der geradezu mit Ammoniakgas ausgeschiedene Körper wurde mit Alkohol von 93° ausgewaschen, darauf mit Alkohol von ungefähr 60°, endlich mit Alkohol von 98°, und nun getrocknet. Er besass nun eine reine und gleichförmig gelbe Farbe. Wurde das Auswaschen zum Theil mit Wasser vorgenommen, so wurde anfangs zwar nur eine ziemlich schwach gefärbte gelbe Flüssigkeit erhalten, aber diese fing bald an in's Braune überzugehen, so wie auch das Salz dann leicht, durch schnelles Trocknen, einen Stich in's Braune bekommt. Wird mit Alkohol nicht vorsichtig ausgewaschen, so kann man in der getrockneten Masse deutlich eine Einmischung von einem weissen salzartigen Körper, der ohne Zweifel Salmiak ist, bemerken. Durch starken Alkohol geschieht dessen Abscheidung langsam, aber bei der Anwendung eines stark verdünnten muss zuletzt ein sehr starker angewendet werden, um der durch Einmischung von Braun sich zu erkennen gebenden Veränderung vorzubeugen. Der Alkohol fährt fort mit einer gelben Farbe durchzulaufen, so dass das Salz darin nur schwer auflöslich ist. Dass aber der eingemischte Salmiak weggewaschen ist, findet man leicht durch salpetersaures Silberoxyd.

Wenn nämlich das Auswaschen auf die angeführte Weise etwas fortgesetzt worden ist, so wird eine stark gefärbte gelbe Auflösung von dem neuen Salz erhalten, welche weder durch jenes Salz geradezu Chlor, noch durch eine alkoholische Lösung von Platinchlorid, Ammoniak zu erkennen giebt. Denn das Chlorid giebt nicht die geringste Trübung, und salpetersaures Silberoxyd giebt bei gewöhnlicher Temperatur nichts, wenigstens nicht bei ungefähr halbstündigem Stehen des Gemisches. Wird aber dieses Gemisch erhitzt, so wird es erst ein wenig trübe und

bräunlich, darauf sehr stark, bis zur Undurchsichtigkeit rothbraun, unter Ausscheidung von mehr oder weniger eines rothbraunen Körpers. Für sich erhitzt, ja selbst bei beständigem Kochen stark eingedampft, erhält es sich dagegen vollkommen klar und nimmt erst nach einer sehr starken Concentration eine schwache Einmischung von Braun an. Und diese eingedampfte Flüssigkeit giebt sowohl mit Platinchlorid, als auch mit salpetersaurem Silberoxyd nur eine höchst unbedeutende Trübung. Beim Eindampfen auf einem Ofen gab jene Flüssigkeit für sich eine undeutlich krystallisirte, bräunlichgelbe Masse, die keine bedeutende Zerstörung andeutete. Setzt man starke Salpetersäure zu der Auflösung, vor oder nach dem Zufügen des Silbersalzes, so wird sie bei Gegenwart von diesem allmählig trübe, wie von Chlorsilber. Diess geschieht noch schneller und stärker beim Erhitzen mit Salpetersäure. Wird Salpetersäure zu der durch Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd sehr stark röthlichbraun gefärbten Flüssigkeit gesetzt, so wird sie wieder farblos und giebt einen sehr reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. — Salzsäure allein zu der Auflösung gesetzt, schien keine Veränderung zu bewirken. Die wohl ausgewaschene und getrocknete Salzmasse gab bei der trocknen Destillation, aber erst bei starker Hitze, ein sehr reichliches, weisses, salziges Sublimat (Salmiak), ein farbloses Destillat und einen kohligen Rückstand, der heiss in die Luft gebracht zu Platin verbrannte. Mit Aceton gab das wohl ausgewaschene Salz, selbst beim Kochen, nur eine äusserst schwache, gelblich gefärbte Flüssigkeit. In dem nicht ausgewaschenen (also salmiakhaltigen) Zustande dagegen wurde das Salz beim Kochen in ziemlich reichlicher Menge zu einer stark gelbgefärbten Flüssigkeit aufgelöst.

Unter Andern bei jenem Verhalten mit Silbersalz und Platinchlorid, welches andeutet, dass Chlor und Ammoniak ganz auf die für organische Stoffe eigene Weise gebunden sind, verdient dieses Salz gewiss noch eine genauere Untersuchung, die ich daher auch baldmöglichst auszuführen hoffe.

Wiewohl das Ansehen u. s. w. des Salzes, welches sich während der Destillation aus der von dem ersten Salz durch Filtrirung geschiedenen Flüssigkeit ausgeschieden hatte, die Meinung veranlassen konnte, dass es im Wesentlichen mit die-

sem gleich sei, so ist solches doch nicht der Fall. Denn es löste sich vollständig durch kleine Portionen von theils schwachem und theils starkem Alkohol auf, und selbst die letzten Auszüge, welche nur ein wenig bräunlichgelb waren, und durch welche so gut wie Alles aufgelöst wurde, gaben mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag. Das Gemisch nahm auch beim Erhitzen nicht die rothbraune Farbe an. Die im Anfange des Auswaschens erhaltene stark braungefärbte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silberoxyd auch einen reichlichen Niederschlag, nahm aber daneben, wiewohl schwach, die rothbraune Farbe beim Erwärmen damit an.

Der allerletzte durch Aether aus dem stark abdestillirten Filtrat ausgeschiedene schwarze pulverförmige Körper (s. oben) gab mit Alkohol von 98°, besonders beim Kochen damit, eine stark gelblichbraun gefärbte Flüssigkeit, die sich mit Wasser stark verdünnen liess, ohne getrübt zu werden. Aber durch Eindampfen wurde eine bräunliche Masse erhalten, die mit Wasser eine brandgelbe Auflösung und einen schwärzlichen Rückstand gab. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung mit Wasser, bis der Geruch nach Alkohol verschwunden war, wurde eine trübe braune Flüssigkeit erhalten, die durch Filtrirung eine klare bräunliche Auflösung gab. Bei dieser, wie auch bei der mehr oder weniger alkoholhaltigen, zeigte sich das eigne Verhalten, dass sie beim Versetzen mit Salzsäure einen röthlichbraunen flockigen Niederschlag gab, der vorzüglich reichlich war, wenn die versetzte Flüssigkeit erhitzt wurde, oder wenn die Flüssigkeit vorher erwärmt worden war. Die überstehende Flüssigkeit war nun fast farblos. Ganz dasselbe fand statt, wenn eine wässrige Kaliauflösung zugesetzt wurde, ohne dass selbst bei anhaltendem Kochen sich etwas anderes zeigte, als jener röthlichbraune flockige Niederschlag. Durch Kochen mit Kali gab die Flüssigkeit nur schwache Spuren von Ammoniak. Durch salpetersaures Silber gab sie einigen Niederschlag, der sich beim Kochen vermehrte; aber dabei zeigte sich überall nichts von jenem Uebergang in's Rothbraune.

Also auch durch diese Behandlungsweise sind in dem rohen Platinharz, ausser dem übrig gebliebenen Acechlorplatin und dem in Aceton unauflöslichen schwarzen Rückstand, wie es scheint, vier verschiedene Stoffe gefunden worden.

In dem Destillat von der, von dem zuerst ausgeschiedenen Salze abfiltrirten Flüssigkeit habe ich zwar ein wenig von einem ölartigen Körper gefunden, aber die Menge war zu gering, um als durch das Ammoniak ausgeschieden betrachtet werden zu können; am angemessensten betrachtet man ihn als von der Spur von jenem ölartigen Körper herrührend, welcher gleichzeitig mit dem Aceton erhalten wird, und von dem eine im Uebrigen unbedeutende Menge sich leicht in dem selbst sehr sorgfältig gereinigten Präparate befinden kann.

Auch der Auszug des Platinharzes mit Aceton giebt mit Ammoniakgas einen gelben, krystallinischen, salzigen Niederschlag.

Von dem rohen Platinharz habe ich eine Portion der trocknen Destillation für sich, eine andere mit Kalk und eine dritte mit Kalihydrat unterworfen. Es war dazu wiederholt mit Wasser ausgezogen und darauf getrocknet worden, selbst in pulverförmigem Zustande durch anhaltendes Stehen im Vacuum über Kalihydrat und Schwefelsäure.

Die Erhitzung geschah in einem pneumatischen Destillirapparate im Oelbade. Bei etwa + 200° im Bade fing eine Gasentwickelung und ein Destillat an sich zu zeigen. Dann fing die Masse an aufzuschwellen, und bald darauf (bei etwa 230°) war sie zu einem beinahe 40 Mal grösseren Umfange angeschwollen, als sie ursprünglich war, so dass ich die Masse ein paar Mal umrühren musste mit einem durch den Tubulus der Retorte eingebrachten Platindraht, um das Uebersteigen zu vermeiden. Darauf (bei ungefähr 270°) sank sie wieder zusammen. Das Destillat war anfangs gelblich, darauf wurde es braun und etwas dickflüssig. Die Gasentwickelung war noch nicht sehr lebhaft. Da diese, wie auch die Hervorbringung des Liquidums, bei etwa 300° nur geringe war, so wurde allmählig im offenen Feuer erhitzt, wobei sowohl die Erzeugung des Gases als auch die des Liquidums weit reichlicher wurde. Als die Masse nach längere Zeit fortgesetztem heftigen Glühen nur äusserst unbedeutend noch ausgab und wieder fest geworden war, unterbrach ich das Glühen.

Das Liquidum roch zum Theil stark nach Salzsäure, und es schien dem von der trocknen Destillation des Acechlor-

platins zu gleichen. Die Masse löste sich leicht vom Glase ab. Sie bestand aus grösseren und kleineren, kohlschwarzen, fettglänzenden Stücken, im Ganzen dem Ansehen nach den Steinkohlen ziemlich ähnlich. Sie war hart, aber ziemlich spröde.

Sie wurde nun feingerieben in eine kleine Porcellanretorte gebracht, an welche eine mit einem Gasleitungsrohre versehene Vorlage gelegt wurde, und abermals einer steigenden Hitze ausgesetzt. Eine Flüssigkeit zeigte sich nicht mehr, aber in der Weissglühhitze erschien eine grosse Menge Gas, welche keine Spur von Salzsäure mehr enthielt, aber einen etwas kienrussähnlichen Geruch besass und mit helleuchtender Flamme brannte. Als selbst bei heftiger Weissglühhitze die Gasentwickelung aufhörte, wurde eingehalten, und als Alles darauf, ohne dass Luft eindrang, abgekühlt war, wurde die Masse, die nicht die geringsten Zeichen von Zusammenschmelzen zeigte, mit Leichtigkeit aus der Retorte genommen; im Ganzen besass sie dasselbe Ansehen, als die eingefüllte.

Zu diesem Versuche waren 10,4975 Gr. des auf die angegebene Weise behandelten Platinharzes angewandt. Der gehörig weissgeglühte Rückstand wog 4,498 Gr. Diess giebt für 100 Theile Platinharz 42,85 Th. weissgeglühten Rückstandes.

Von diesem wurden 1,198 Gr. in einem Platintiegel durch anhaltende Erhitzung in der Luft endlich vollständig verbrannt. Das Gewicht des dabei erhaltenen Platins war 0,5465, was für 100 Th. Platinkohle (so will ich jenen Rückstand nennen) giebt:

Platin 45,618

und natürlich für Kohlenstoff . . . 54,382.

Nun ist $\frac{45,618}{1233,26} = 0,03699$

und $\frac{54,382}{76,437} = 0,71146$

und endlich $\frac{0,71146}{0,03699} = 19,234.$

Ein anderer Versuch derselben Art gab ein damit gut übereinstimmendes Resultat. Ich bin ziemlich gewiss, dass dieses Resultat so genau ist, wie es ein Versuch dieser Art gestattet Da es aber ein Gemisch von mehreren Stoffen betrifft,

und eine wirkliche chemische Verbindung von 1 Atom Platin und 19 Atomen Kohlenstoff wohl nicht viel Wahrscheinlichkeit hat; so hat dieses quantitative Resultat auch wohl nicht besonders viel Interesse. — Ich will übrigens bemerken, dass jenes Resultat für 100 Th. des mit Wasser stark ausgezogenen und völlig ausgetrockneten Platinharzes nur 19,547 Th. Platin giebt, so dass folglich dieser Körper besonders reich an einer kohlenstoffhaltigen Substanz ist.

Ueber das Verhalten bei der Destillation mit Kalkhydrat und Kalkerde erwähne ich Folgendes: Gut ausgewaschenes und getrocknetes Platinharz wurde als feines Pulver mit einer ziemlich grossen Menge Kalkhydrat innig gemengt und dieses Gemisch in einer Retorte, die an eine, mit einem Gasentwickelungsrohre versehene Vorlage gebracht war, einer steigenden Wärme ausgesetzt, anfangs im Oelbade und darauf im Sandbade. Bei einer Wärme von 200° bis 300° ging ein ziemlich dickflüssiger Körper über, der eine schwachgelbliche Farbe besass, ziemlich undurchsichtig war und theils harzartig, theils ätherisch roch, ohne bemerkbare Gasentwickelung. Bei Fortsetzung der Destillation in stärkerer Hitze wurde das Destillat immer dickflüssiger. Selbst bei starkem Glühen des Sandbades ging immer noch etwas über, aber dieses wurde zuletzt so dick, dass es nur durch besondere Erwärmung des Retortenhalses zum Herabfliessen gebracht werden konnte. Anfangs hatte es eine gelbliche Farbe, aber zuletzt wurde es bräunlich. Das, was am Ende überging, war bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es besass einen sehr harzigen und terpentinartigen Geruch. Beide Producte, besonders aber das dickflüssige, gaben beim Verbrennen eine sehr russende Flamme; das dickflüssige konnte nur mit Hülfe eines Dochtes entzündet werden.

Eine andere Portion desselben Platinharzes wurde derselben Behandlung mit feingeriebenem ungelöschten Kalk unterworfen. Beim Erhitzen entstand kein Brausen oder Aufblähen in der Masse, wenn die Menge des Kalks hinreichend gross war und die Hitze nicht zu plötzlich stieg.

Bei dem darauf folgenden heftigen Glühen des Rückstandes im Platintiegel brach bei jedesmaligem Abnehmen des Deckels eine starke Flamme aus, und die Masse fuhr darauf lange, besonders beim Umrühren, fort zu brennen. Nach völligem

Ausziehen mit Salzsäure und Wasser fuhr der Rückstand beim Glühen in der Luft lange fort wie Zunder zu verglimmen. Zuletzt blieb Platin übrig, verhältnissmässig aber ziemlich wenig.

In Betracht, dass die Behandlung des Platinharzes mit Wasser zur Abscheidung unter Andern von Säure und Aceton, gewiss eine, wenn auch geringe, Zerstörung veranlasst, und dass selbst das anhaltende Ausziehen vielleicht einige Veränderung der ursprünglich hervorgebrachten Stoffe bewirken kann, so habe ich zuletzt noch eine dritte Darstellungsmethode jener Stoffe oder ihrer bestimmten Verbindungen in abgesondertem Zustande versucht.

Nachdem ich es nämlich auf die oben angeführte Weise bei gewöhnlicher Temperatur geradezu abgeschieden und darauf das Acechlorplatin nach gehörigem Abdestilliren ausgeschieden hatte, destillirte ich die abfiltrirte und durch die ersten Abwaschungen mit Aceton erhaltene schwarzbraune Auflösung völlig bis zur Trockne ein. Darauf zog ich die Masse mit kaltem Aceton in kleinen Portionen aus. Ich erhielt dabei zuletzt eine gelbliche grauschwarze Masse, aus der ich durch Kochen mit Aceton eine Auflösung bekam, die durch fortgesetzte passende Behandlung eine neue Portion Acechlorplatin gab *). Die durch Ausziehen mit kaltem Aceton erhaltene Auflösung destillirte ich wieder zur Trockne ab, und wiederholte das Ausziehen mit kaltem und darauf mit kochendem Aceton. Zuweilen bekam ich dabei noch eine kleine Menge Acechlorplatin. Der mit kaltem Aceton erhaltene Auszug wurde wieder durch Destillation eingetrocknet und die eingetrocknete Masse wieder wie zuvor behandelt. Gewöhnlich wurde nun bei dem Auskochen des in kaltem Aceton Unauflöslichen kein Acechlorplatin mehr erhalten; — bei neuem Abdestilliren war das Destillat, welches das erste Mal sehr säurehaltig gewesen war, nun wenig sauer. Zum vollständigen Aufhören der sauren Reaction des Destillats würden noch viele Eintrocknungen durch Destillation mit neuen Portionen

---

*) Aus jener mehr oder weniger abdestillirten Auflösung krystallisirte gewöhnlich etwas Acechlorplatin aus.

Aceton erforderlich gewesen sein. Um diesen Theil der Arbeit abzukürzen, nahm ich daher, wenn jener Punct erreicht war, eine sorgfältige Extraction der eingetrockneten Masse (durch Auswaschen u. s. w.) mit ein paar Portionen Aether vor, der nun bald eine nur ziemlich schwach gefärbte und säurefreie Flüssigkeit giebt. Nach vollständiger Abscheidung des Aethers durch Verweilen der Masse im Vacuum über Schwefelsäure, zog ich wieder mit kaltem Aceton aus, wobei nun (natürlich als Folge der durch den Aether vollkommen abgeschiedenen Säure) eine schwarze Masse zurückblieb. Der Auszug wurde dann wieder zur Trockne abdestillirt, wobei er gewöhnlich ein säurefreies Destillat giebt.

Aus dem so behandelten Platinharz zogen Aether und Alkohol, besonders der letztere, eine nicht unbedeutende Menge aus; aber sie nahmen doch nun weit eher als sonst eine nur sehr schwache Farbe an. Die alkoholische Lösung färbte Lakmuspapier nicht roth, auch gab sie (selbst die ersten stark gefärbten Portionen) mit Wasser keine sauer reagirende Flüssigkeit. Auch muss bemerkt werden, dass dieser alkoholische Auszug bei der Destillation eine Feuchtigkeit giebt, die durchaus nicht die Gegenwart von Salzäther verräth, was dagegen bei der von dem vorher mit Wasser behandelten Harz stattfindet. Sowohl der alkoholische Auszug als der mit Aceton gaben wie vorher durch Ammoniakgas den gelben salzartigen Niederschlag.

Wie angedeutet, so hoffe ich durch eine vergleichende Untersuchung der Stoffe, die durch Ammoniak erhalten werden können, sowohl aus dem alkoholischen Auszug jenes Platinharzes, als auch aus dem Auszuge mit Aceton (theils allein angewandt, theils nach dem Ausziehen mit Alkohol), genauere Aufklärung über dieses andere Hauptproduct der Einwirkung von Platin und Aceton zu erhalten. Da aber eine andere Reihe von Versuchen mich eine Zeit lang von diesem Gegenstande abhalten wird, so habe ich diesen, wie ich übrigens selbst sehr gut fühle, ziemlich unvollständigen Bericht davon nicht länger zurückhalten wollen.

XXX.

Ueber die Verfälschung der fetten Oele.

Von

WILHELM DAVIDSON

zu Glasgow.

Mitgetheilt von der *Society of Arts of Scotland.*

(The Edinb. new Phil. Journ. January — April 1840. S. 250.)

Die Verfälschung der fetten Oele kommt sehr häufig vor und verursacht in vielen unserer Manufacturen bedeutenden Schaden; aber die Entdeckung des Betruges kann blos in einigen Fällen mit Gewissheit gemacht werden, und in den meisten Fällen ist eine Untersuchung ihrer äussern Eigenschaften das einzige Mittel, welches wir besitzen, um eine richtige Meinung zu fassen. Die unvollkommene Natur unserer Kenntniss von diesem Gegenstande lässt sich theils aus der grossen Aehnlichkeit der verschiedenen Gattungen der fetten Oele hinsichtlich ihrer chemischen Charaktere, theils aus der Schwierigkeit erklären, sich unverfälschte Exemplare zu verschaffen. Es ist daher von Wichtigkeit, dass Versuche über diesen Gegenstand bekannt gemacht werden; denn, so wenig Wichtigkeit sie auch bei der Feststellung genauer Regeln zur Entdeckung der sehr zahlreichen Verfälschungen haben mögen, so können sie doch zu ihrer endlichen Verbesserung einigermaassen beitragen. Vor Angabe der angestellten Versuche werde ich die wichtigsten Thatsachen erwähnen, welche darüber aufgestellt worden sind.

Im Jahre 1819 gab Poutet eine Abhandlung über die Verfälschung des Olivenöles heraus*). Er giebt an, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd das Olivenöl völlig fest mache, die Oele aller Oelkörner dagegen flüssig lasse und rothgelb färbe. Er lehrt das saure salpetersaure Quecksilberoxyd durch Auflösen von 6 Theilen Quecksilber in $7\frac{1}{2}$ Salpetersäure von 1,350 spec. Gew. bereiten. 2 Drachmen dieser Auflösung sollen in einem Fläschchen mit 3 Unzen Olivenöl gemischt, und die Mischung soll eine oder zwei Stunden lang alle zehn Minuten geschüttelt werden. In mehreren Stunden, je nach der

*) *Annales de Chimie et de Physique, Bd. XII,* und *Journ. de Pharmacie, August 1819.*

Jahreszeit, gerinnt es zu einer gelblich-weissen Masse, und binnen vierundzwanzig Stunden ist es ganz fest und noch weisser. Wenn Olivenöl mit Oel von irgend einer Oelfrucht verfälscht ist, so wird es nicht ganz fest, sondern ein Theil bleibt flüssig, hat eine gelblich-rothe oder rothbraune Farbe, und die Menge desselben giebt die Menge des beigemischten Oeles an. Seitdem hat Boudet gezeigt, dass Castoröl, so wie Lescalier, dass Mandelöl durch saures salpetersaures Silberoxyd fest werde. Die Anwesenheit von Castoröl kann jedoch durch ein anderes Verfahren bestimmt werden, welches von Planche und Rose zugleich entdeckt wurde, nämlich durch seine Auflöslichkeit in Alkohol von 0,817 spec. Gew. in allen Verhältnissen.

Rousseau hat auch ein Verfahren angegeben, um die Reinheit von Olivenöl aufzufinden, welches sich auf die Eigenschaft des Olivenöls gründet, ein besserer Nichtleiter der Elektricität als andere vegetabilische Oele zu sein. Er hat gezeigt, dass sein Leitungsvermögen 675 Mal geringer sei als das irgend eines andern Pflanzenöles. Es muss aber erwähnt werden, dass das Stearin von Thierfett dieselbe Eigenschaft besitzt. Felix Boudet gab im Jahre 1832 eine Abhandlung heraus, worin gezeigt wurde, dass das Festwerden der Oele durch saures salpetersaures Silberoxyd von der darin vorkommenden salpetrigen Säure herrühre, und fand, dass ein Theil dieses Agens hinreicht, um 200 Theile Olivenöl in einen festen Körper*) umzuwandeln. Er bereitete die salpetrige Säure durch Destillation des salpetersauren Bleioxydes, und wegen ihrer Flüchtigkeit setzte er drei Theile Salpetersäure von 1,350 spec. Gew. zu, um sie weniger flüchtig zu machen. Er fand auch, dass folgende Oele durch salpetrige Säure fest werden: das Oel süsser und bittrer Mandeln, das Oel der Haselnüsse, das Oel von *Anacardium occidentale*, Castoröl und das Oel von *Brassica campestris*. Boudet ist der Meinung, dass die trocknenden Oele von den nicht trocknenden durch salpetrige Säure unterschieden werden können; denn mit Ausnahme von Castoröl widerstehen die trocknenden Oele ihrer Wirkung,

*) S. Erdmann's Journal für ökonomische und technische Chemie XVI. 313.

während die nicht trocknenden durch dieselbe fest werden. Er berechnet das Verhältniss der Verfälschung nach der Verzögerung der Erstarrung. So bemerkte er bei Vermischung von 1 Gran salpetriger Säure mit 100 Gr. Olivenöl, dass das Festwerden durch $\frac{1}{100}$ Mohnöl vierzig Minuten, neunzig Minuten durch $\frac{1}{30}$ und weit längere Zeit durch $\frac{1}{10}$ Mohnöl verzögert wurde.

Er empfiehlt, da es schwierig ist, die Oele immer in dieselbe Temperatur zu versetzen, und wenn genaue Resultate erfordert werden, reines Olivenöl mit diesem Reagens zugleich zu probiren, und selbst Gemenge von demselben mit Mohnöl, um als Vergleichung zu dienen.

Ich habe die meisten von Poutet's Versuchen wiederholt, und fand, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd eine gute praktische Probe zur Erkennung der Verfälschung von Olivenöl mit Mohnöl und Leinöl darbiete, dass sie aber nicht als so zuverlässig hinsichtlich der Verfälschung des Olivenöles mit dem gemeinen käuflichen Rapsöl betrachtet werden kann. Ich fand, dass Rapsöl durch saures salpetersaures Silberoxyd in zwei oder drei Tagen die Consistenz von dickem Honig und eine dunkelorangebraune Farbe erhält, und Felix Boudet giebt an, dass das Oel der *Brassica campestris* durch die salpetrige Säure fest wird. Um jedoch die Wirkung einer geringen Verfälschung zu erkennen, wurde folgender Versuch angestellt. 10 Gr. Rapsöl wurden mit 90 Gr. levantischem Olivenöl gemengt und nachher mit $\frac{1}{12}$ von dem sauren salpetersauren Quecksilberoxyde behandelt. Das Ganze wurde in sieben Stunden fest, hatte aber eine weit weichere Consistenz, als auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl. Ich behandelte viele Varietäten von Olivenöl mit dem sauren salpetersauren Quecksilberoxyd und fand, dass die Consistenz im Allgemeinen fast die von starkem *Unguentum citrinum* ist, fand aber niemals eine von ihnen so weich wie die mit dem Rapsöle verfälschte Menge. Aber auf diesen Unterschied in der Consistenz sollte man sich nicht verlassen, wenn man nicht zu gleicher Zeit zur Vergleichung einen Versuch mit reinem Olivenöl angestellt hat. Obgleich sowohl Mandel- als Castoröl durch saures salpetersaures Silberoxyd fest werden, so ist es doch wegen ihres höheren Preises nicht sehr wahrscheinlich, dass sie zur Verfälschung

von Olivenöl angewendet werden. Das Aussehen des Mandelöles, wenn es durch saures salpetersaures Quecksilberoxyd fest geworden ist, hat viel Aehnlichkeit mit dem durch dasselbe Reagens behandelten Olivenöle, ist aber von viel weicherer Consistenz. Mandelöl wird auch häufig verfälscht, und ich fand, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd zur Entdeckung der Anwesenheit fremder Oele in demselben angewendet werden kann. 10 Procent Rapsöl, zu Mandelöl zugesetzt, verhindern das vollständige Erstarren, und ein geringer Theil von brauner Farbe bleibt flüssig und steht obenauf. 20 Proc. Mohnöl, zu Mandelöl gesetzt, verhindern das Festwerden fast ganz, indem der grössere Theil flüssig bleibt und eine braune Farbe besitzt.

Castoröl wird durch das saure salpetersaure Quecksilberoxyd sehr langsam fest, indem es zum vollständigen Erstarren zwei oder drei Tage erfordert; aber binnen acht oder zehn Tagen wird es so hart wie auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl und hat einen eigenthümlichen Geruch. Da weder Poutet noch Felix Boudet Untersuchungen hinsichtlich der Wirkung des sauren salpetersauren Quecksilberoxydes oder der salpetrigen Säure auf Fischthrane angestellt haben, so nahm ich die folgenden sowohl als die vorhergehenden im Juli und August 1834 vor.

Delphinthran von blasser citronengelber Farbe, der fast einen so geringen Fischgeruch wie Wallrathöl besass. 120 Gr. dieses Thranes wurden mit 10 Gr. saurem salpetersauren Quecksilberoxyd in einem Fläschchen von einer halben Unze gemischt und häufig geschüttelt, nach Poutet's Verfahren. In einigen Minuten nahm er eine milchweisse Farbe an, wurde binnen drei Stunden fest und war binnen 24 Stunden so fest und hatte beinahe dieselbe Farbe wie auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl.

10 Procent Rapsöl zum Delphinthrane gesetzt und mit saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt, machten ihn weicher und gaben ihm mehr eine Orangefärbung. Das Anzeichen ist aber nicht bestimmt genug, um als Probe von einigem Nutzen zu sein, ohne zum Vergleiche einen Versuch mit reinem Delphinthrane anzustellen.

Wallfischthran kann jedoch mit mehr Gewissheit entdeckt

werden. Ich fand, dass 10 Procent Wallfischthran, mit Delphinthran gemischt, das völlige Erstarren hindern, dass ein Theil des Thranes flüssig bleibt, und dass der Rest weicher und brauner ist, als auf dieselbe Weise behandelter reiner Delphinthran.

Wallrathöl nimmt binnen ein oder zwei Tagen die Consistenz von dickem Honig beim Zusetzen von saurem salpetersauren Quecksilberoxyd an und erhält eine Orangefarbe, wenn das Oel blass ist. Hat es aber eine dunkle Farbe, so wird es bräunlich.

20 Gr. Rapsöl wurden mit 80 Gr. Wallrathöl von blasser Farbe gemischt und mit $\frac{1}{10}$ saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt. Es erstarrte nicht völlig, indem ein sehr kleiner Theil flüssig blieb, während das Ganze eine dunkelrothbraune Farbe annahm. Das Wallrathöl wird sehr häufig zum Einschmieren der Maschinen gebraucht und erzeugt bei seiner Verfälschung mit Rapsöl, was ausserordentlich häufig geschieht, sehr nachtheilige Folgen. Es ist daher von hoher praktischer Wichtigkeit, diese Verfälschung zu entdecken. Aber das saure salpetersaure Quecksilberoxyd kann nicht als hinlänglich genau in seinen Anzeichen betrachtet werden.

Wallfischthran, Stockfischthran und blasser Robbenthran. Diese Thrane wurden jeder besonders in Fläschchen von einer halben Unze mit $\frac{1}{10}$ saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt, und es ergab sich, dass es auf alle diese Thrane eine sehr ähnliche Wirkung äusserte, dass es nämlich das Erstarren eines kleinen Theiles Thran bewirkt, welcher eine schmuzige Orangefarbe erhält und in dem Fläschchen zu Boden fällt, während der Ueberrest seine flüssige Beschaffenheit beibehält und eine dunkelbraunrothe Farbe annimmt. Diese letzteren Versuche wurden ursprünglich vor mehreren Jahren vorgenommen, in der Absicht, Anzeichen zur Entdeckung der Verfälschung dieser Thrane mit Leinöl aufzufinden, welche damals zu Glasgow in grosser Ausdehnung betrieben wurde, wodurch diese bei der Seifenbereitung bedeutend an Güte verloren. Ich fand jedoch, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd auch nicht das geringste Anzeichen gab; denn seine Wirkung auf Leinöl hat mit der auf die erwähnten Fischthrane grosse Aehnlichkeit.

Folgende Versuche wurden damals angestellt, um eine Probe für die Anwesenheit von gemeinem käuflichen Leinöl aufzufinden. Gleiche Volumina Alkohol von 0,815 spec. Gew. und von Leinöl wurden zusammen in einem Fläschchen gemischt und wenige Minuten lang gehörig geschüttelt. Der Alkohol schied sich in kurzer Zeit von dem Oele ab und nahm eine grünlichgelbe Farbe von beträchtlicher Intensität an. Um mich zu überzeugen, dass andere fette Oele Anzeichen von einer ähnlichen Art gäben, unterwarf ich folgende aus den besten Quellen bezogenen derselben Behandlung: Vier Varietäten Olivenöl von Gallipoli, aus der Levante, Calabrien und Sicilien, auch Rapsöl, Mandelöl, Wallrathöl, Delphinthran, Wallfischthran, Stockfischthran und blassen Robbenthran. Keiner von diesen Körpern theilte jedoch dem Alkohol eine merkliche Farbe mit. Dagegen gaben 10 Procent Leinöl, zu Wallfischthran zugegesetzt, dem Alkohol eine sehr merkliche grünlichgelbe Farbe. Dieses Verfahrens bediente ich mich in einem oder zwei Fällen zu praktischen Zwecken, um die Verfälschung von Wallfischthran mit Leinöl zu entdecken. Ich muss noch erwähnen, dass das bei diesen Versuchen angewandte Leinöl von der bräunlichgelben Varietät war, die in Schottland allgemein zu Handelszwecken benutzt und immer zur Verfälschung von Fischthranen angewendet wird. Es giebt auch eine blassgelbe Varietä von Leinöl, welche sehr selten zu finden ist, und die blos in sehr geringer Menge gebraucht wird, die aber nicht dieselben genauen Anzeichen mit Alkohol wie das bräunlichgelbe Oel giebt.

Jedoch fand ich kürzlich ein Exemplar von für ächt ausgegebenem Wallfischthran, welcher dem Alkohol eine etwas bräunliche Farbe ertheilte.

Nachschrift.

Die *Society of Arts* giebt über die vorstehende Methode folgenden Bericht.

Bei Untersuchung dieses Gegenstandes wurden zweierlei Zwecke im Auge gehalten, und zwar zuerst, ob die vorgeschlagene Probe gut sei, und sodann, angenommen, sie sei gut, ob irgend ein Mittel ergriffen werden könnte, um diese Probe

ganz unwirksam zu machen. Die vorgeschlagene Probe, welche blos auf Leinöl, als Mittel zur Verfälschung, angewendet wird, ist Alkohol von 0,815 spec. Gew. Dieser nimmt nach Dr. Davidson beim Schütteln mit diesem Oele eine gelblichgrüne Farbe an. Ich fand, dass diess wirklich der Fall ist und dass, wie es angegeben wird, der Alkohol sich nicht färbt, wenn er mit andern Oelen, wie Robbenthran, Wallfischthran u. s. w. geschüttelt wird, dass $\frac{1}{10}$ Leinöl, mit den andern gemischt, dem Alkohol die gelbliche Farbe giebt, so dass wir die Probe als ein Anzeichen von der Anwesenheit des Leinöles, selbst wenn es in geringer Menge vorhanden ist, betrachten können. Ob es gleich aber unter gewissen Umständen als eine Probe dient, können wir doch kein Vertrauen in dasselbe setzen; denn wenn das Oel zuvor mit ein wenig Chlorkalk gemengt wird, wie diess Dr. Davidson bei Entfärbung des Palmöles empfiehlt, so nimmt, obgleich die Farbe nicht zerstört wird, doch der Alkohol keine Färbung an. Wurde auf diese Weise mit Chlorkalk behandeltes Oel im Verhältniss von $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ mit andern Oelen vermischt, so färbte die Mischung den Alkohol nicht, und das Oel selbst ertheilte beim Schütteln mit Alkohol ihm keine Farbe. Obgleich wir nun, wenn beim Schütteln eines Oeles mit Alkohol letzterer eine gelblich-grüne Farbe annimmt, schliessen können, dass es verfälscht ist, so ist doch diess keinesweges ein sicherer Beweis, dass keine Verfälschung stattfindet, wenn der Alkohol sich nicht färbt.

A. Fyfe.

XXXI.

Ueber die beste Methode Gas zur Erzeugung von Hitze zu verbrennen.

Von

JOHN ROBISON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar – April 1840. S. 291.)

Wenn Kohlenwasserstoffgas zur Erzeugung von Hitze gebraucht wird, so verlangt man selten, dass es zugleich auch zum Leuchten diene. Die Verbrennung lässt sich daher auf irgend eine angemessene Weise leiten, ohne dass man sucht

die Leuchtkraft zu benutzen. Es scheint, dass ich mit dem verstorbenen Dr. Duncan ungefähr um dieselbe Zeit auf die Idee gekommen bin, dass, wenn man einen mit atmosphärischer Luft gemengten Gasstrom durch eine weite verticale Röhre streichen lässt, deren oberes Ende mit einem feinen Drahtnetze bedeckt ist, und das Gemenge, so wie es durch die Zwischenräume desselben entweicht, anzündet, diese Vorrichtung als ein angemessener Ofen zum Gebrauche in Küchen angewendet werden könne. Dr. Duncan gebrauchte einen kleinen nach diesem Principe gefertigten Apparat zu pharmaceutischen Operationen in seinem Auditorium, und ich hatte in meiner Küche eine Reihe grosser Oefen errichtet, welche den Gebrauch von französischen Holzkohlenöfen bei verschiedenen Verrichtungen in der Küche entbehrlich machen sollten. In beiden Fällen gelang es vollkommen, und dasselbe Princip ist mit Vortheil bei einer Menge verschiedener Arbeiten in den Gewerben seitdem angenommen worden, wo diese saubere und reinliche Art der Anwendung der Wärme sie zu einer schätzbaren Einrichtung für die Werkstatt gemacht hat. Die Gestalt des Apparates kann je nach dem Zwecke abgeändert werden. Das Wesentliche ist nur, dass ein Strom des mit Luft gemischten Gases durch das Drahtnetz steigt und das Verhältniss des Gases zur atmosphärischen Luft niemals so gross ist, dass die Flamme gelb wird. Bei dieser Vorsicht ist die Verbrennung des Kohlenwasserstoffgases vollkommen, und es setzt sich kein Russ an kalte Körper ab, welche über die Flamme gestellt werden. Die gehörige Menge des Gases wird leicht durch den an jeder Feuerung angebrachten Hahn regulirt.

Zum gewöhnlichen Gebrauche in Küchen können die Cylinder dreissig Zoll lang sein und drei bis vier Zoll im Durchmesser haben, und das Drahtnetz für das obere Ende der Cylinder muss ungefähr dreissig Drahtstäbe auf den Zoll enthalten. Das zur Sicherheitslampe verfertigte Drahtnetz passt gut dazu.

Wenn durch zufällige Beschädigung oder langen Gebrauch das Drahtnetz ein Loch erhalten hat, so kann man es nicht länger gebrauchen, da in diesem Falle die Flamme durch das Loch hindurch schlägt und mit dem Strome am untern Theile des Cylinders in Verbindung tritt, welcher wie ein ge-

wöhnliches Gaslicht brennen und wie dieses die Oberfläche irgend eines ihm ausgesetzten kalten Körpers schwärzen würde. Wird das Drahtnetz nicht gewaltsam zerrissen, so hält es Monate lang aus, wenn es auch täglich gebraucht wird. Wird es oben mit einer Schicht von grobem Sande oder zerstossenem Kalksteine bedeckt, so verrichtet es eine bedeutende Zeit seine Dienste.

Wenn stärkere Hitze erfordert wird, als sich durch Verbrennen der gemengten Gase ohne weitere Hülfsmittel erreichen lässt, so kann man zu Löthrohren von verschiedener Form seine Zuflucht nehmen, und soll eine solche Flamme von grossem Umfange angewendet werden, so kann der Strom atmosphärischer Luft durch einen doppelten Blasebalg zugeführt werden. Ein sehr wirksamer Apparat nach diesem Principe ist in dem Laboratorium von Dr. D. B. Reid zu sehen.

Es ist zu bedauern, dass solche Anwendungen von Gas nicht allgemeiner bekannt und in die Werkstätten eingeführt sind, da es zahlreiche Operationen in den Gewerben giebt, bei denen sie dem Arbeiter Erleichterungen gewähren, die er sich kaum durch ein anderes Mittel verschaffen kann. So zum Beispiel ist es beim Härten von Stahlinstrumenten bekannt, dass ein Stück glänzender Stahl beim Erhitzen in einer Schmiede oder Muffel bis zum Rothglühen der Oxydation unterworfen ist, und dass nach dem Härten eine schwarze Haut zurückbleibt, welche sich schwierig entfernen lässt, ohne das Stahlinstrument zu beschädigen, wie z. B. bei einem Schraubenbohrer, während, wenn dasselbe Stahlstück in einer Flamme gemischter Gase erhitzt wird, wo kein freier Sauerstoff vorhanden ist, um seine Oberfläche anzugreifen, es bis zum Rothglühen gebracht und dabei erhalten werden kann, ohne dass die feinste Schneide etwas dabei leidet. Es verliert blos seine Farbe, aber nicht viel von seinem Glanze. Der Handwerker hat auch den Vortheil, das Stück während des Erhitzens genau betrachten zu können, so wie er es aus der Flamme den Augenblick herausnehmen kann, wo es die gehörige Farbe erhalten hat, was beim Härten von stählernen Schneideinstrumenten von grosser Wichtigkeit ist.

Es sind viele Versuche gemacht worden, Kohlenwasserstoffgas und Wasserstoffgas zur Erwärmung von Gebäuden anzuwenden, und man hat zu diesem Zwecke Oefen von verschie-

denen Formen in der Meinung, wie es scheint, vorgeschlagen, dass, wenn man die Flamme des Gases an metallische Körper schlagen lässt, diese einen höheren Grad von Wärme der umgebenden atmosphärischen Luft mittheilen würden. Nach ein wenig Ueberlegung wird sich aber ergeben, dass, obgleich die Vertheilung der Hitze durch solche Mittel modificirt wird, keine Zunahme der Hitzkraft stattfinden kann, und dass, wenn eine bestimmte Menge Gas völlig verbrannt wird, die im Zimmer entwickelte Wärme dieselbe sein muss, mag die Flamme als Licht gebraucht worden sein, oder mag man sie an Metallplatten oder zusammengesetzte Apparate haben schlagen lassen. In allen Fällen, wo die Producte der Verbrennung mit der Luft des Zimmers sich vermischen, ohne dass eine Einrichtung getroffen wird, sie durch Lüftung abzuführen, müssen die Wirkungen solcher Operationen für die Gesundheit mehr oder weniger verderblich sein, je nach dem Verhältnisse, in dem diese Producte zu der Luftmenge, mit der sie sich vermischen, stehen. Ueberhaupt kann man annehmen, dass diese Art Zimmer zu heizen die theuerste, die am Wenigsten wirksame, und, mit Ausnahme von Joyce's Holzkohlenofen, die ungesundeste ist, die man wählen kann.

XXXII.

Ueber die beste Methode Gas zum Zwecke der Erleuchtung zu verbrennen.

Von

JOHN ROBISON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar — April 1840. S. 293.)

Die theoretischen Principien, nach denen Kohlenwasserstoffgas auf das Vortheilhafteste zur häuslichen Erleuchtung gebraucht werden kann, sind von dem verstorbenen Dr. Turner und von Dr. Christison, so wie von andern Chemikern, so gut dargelegt worden, dass es ganz überflüssig sein würde, in dieser Abhandlung darauf einzugehen. Der Zweck dieser Abhandlung ist, den Arbeitern eine Anleitung zu geben zur richtigen Construction und Leitung von Gasanlagen, und zugleich die Consumenten in den Stand zu setzen, von der möglichst geringen Menge Gas die erforderliche Menge Licht zu erhal-

ten, und zwar mit dem möglichst geringen Nachtheile, der von den Producten der Verbrennung entsteht.

Man ist allgemein der Meinung, dass, je ungehinderter der Luftstrom zu einem Argand'schen Brenner zugelassen wird, desto besser das Licht sei. Daher werden die gewöhnlichen Brenner und Glascylinder nach dieser Ansicht gemacht. Nichts kann jedoch unrichtiger sein und zu einem unvortheilhafteren Resultate führen, als eine solche Vorrichtung. Einige Aufmerksamkeit auf das, was stattfindet, zeigt, *dass blos eine gewisse Menge von Luft zur vortheilhaften Verbrennung einer bestimmten Menge Gas erforderlich ist.* Lässt man mehr Luft, als erforderlich ist, in den Cylinder aufsteigen, so vermindert sich der Umfang der Flamme und die Menge des Lichtes nimmt ab. Wenn andrerseits weniger Luft, als nöthig ist, zugelassen wird, so verlängert sich die Oberfläche der Flamme, sie wird aber dunkel und die Menge des Lichtes nimmt ab, weil Theilchen von unverbranntem Kohlenstoff entweichen. Ein einfacher Versuch bestätigt diess. Wenn die Flamme eines gewöhnlichen Argand'schen Brenners durch theilweises Verschliessen des Hahns bis ungefähr auf einen halben Zoll verkleinert wird, so wird das Licht blass und blau, weil der Zutritt der Luft für die geringe Menge ausströmenden Gases zu gross ist. Wird der Luftzutritt theilweise verhindert, indem man unter den Brenner und Cylinder ein Tuch bringt, so nimmt der Umfang der Flamme und die Menge des ausströmenden Lichtes zu, bis sie den höchsten Grad erreicht, worauf, wenn bei weiterem Verschliessen der Luftzutritt unter das zum Verbrennen des Kohlenstoffes nöthige Maass reducirt wird, das Licht sich wieder vermindert.

Es erhellt daher, dass die verhältnissmässige Grösse und Gestalt der Brenner so wie der Durchmesser und die Höhe der Cylinder keinesweges gleichgültig sind, dass man also einen grossen Vortheil erlangen kann, wenn man ihnen solche Formen und Verhältnisse giebt, *welche die Entwickelung des Maximums von Licht, welches das Gas geben kann, sichern.*

Man kann als eine allgemeine Regel betrachten, dass bei allen Brennern, mögen sie gut oder schlecht gemacht sein, die grösste Menge Licht im Verhältniss zu dem verwendeten

Gase immer erhalten wird, wenn man die Flamme so hoch macht, als es ohne Rauch geschehen kann. Um diess zu beweisen, kann man folgenden Versuch anstellen. Man bedarf dazu drei oder vier Brenner von derselben Grösse und ähnliche Cylinder, die ihr Gas durch einen Gasmesser (durch welchen die Menge, welche man braucht, gemessen werden kann) erhalten. Man macht bei einem dieser Brenner die Flamme so gross, als es ohne Rauch möglich ist, und bemerkt die Menge des in einer Stunde verwendeten Gases genau an dem Gasmesser. Werden nun die andern zwei oder drei Brenner angezündet und ihre Flammen so geleitet, dass ihre vereinigte Leuchtkraft gerade so gross ist wie die Flamme des ersten Brenners, so wird man finden, dass die Gasconsumtion viel grösser ist, als bei dem gleichen Lichte eines einzigen Brenners. Der erste Brenner, welcher so viel Licht giebt als die zwei andern, consumirt nur zwei Drittel so viel Gas, als diese, oder, wenn man ihn mit drei andern, welche zusammen eine gleiche Menge Licht geben, vergleicht, so beträgt seine Consumtion kaum mehr als die Hälfte dessen, was die drei verzehren. Daraus folgt, dass, wenn ein gewisser Grad von Licht erfordert wird, ein solcher Brenner gebraucht werden muss, welcher eben dieses Licht und nicht mehr geben kann, und dass es eine schlechte Oekonomie ist, einen grösseren Brenner mit einer Flamme zu gebrauchen, die nicht ihre gehörige Grösse hat. Diese Regel gilt bei jeder Anzahl von Brennern und ist gleich wahr, mögen sie schlecht oder gut gemacht sein.

Dieselbe Regel lässt sich auf die einzelnen Gasströme eines Argand'schen Brenners anwenden, und wenn diese Gasströme ungleiche Höhe haben, in Folge von schlechtem Bohren der Oeffnungen, oder weil dieselben nicht gereinigt wurden, so ist die Folge davon, dass, wenn die Flamme bis zu der Höhe gestiegen ist, wo der Gasstrom aus dem weitesten Loche die vortheilhafteste Höhe erreicht, die Gasströme aus den verstopften Löchern das Gas unvortheilhaft verbrennen. Diess wird mehr oder weniger, je nach den Umständen, der Fall sein; der Nachtheil ist aber grösser, als man gewöhnlich annimmt.

Die von Dr. Turner und Dr. Christison angestellten Versuche zeigen, dass weit kleinere Cylinder als die, welche ge-

wöhnlich gebraucht werden, erforderlich sind, um das Gas auf das Vortheilhafteste zu verbrennen. Unglücklicher Weise sind die der Ersparung in einer Hinsicht günstigsten Dimensionen nicht so günstig in andrer Hinsicht, und wenn die Glascylinder einen Durchmesser haben, der klein genug ist, um das Maximum der Leuchtkraft zu geben, so werden sie entweder von der Hitze erweicht, oder sie zerspringen, wenn sich die Flammen nicht genau in ihren Mittelpuncten befinden. Man muss daher einen Mittelweg einschlagen und dadurch die beiden Uebel entfernen. Geschieht diess mit Einsicht, so können die Brenner bedeutend verbessert werden, man kann ein schöneres und stetigeres Licht für geringere Kosten erhalten, und die Hitze, so wie die Ausströmungen der Gasflamme vermindern.

Zu praktischen Zwecken will ich daher folgende Anweisungen geben:

Welchen Durchmesser man dem Brenner auch immer giebt, so darf der Glascylinder höchstens um einen halben Zoll grösser sein. Hat der Brenner weniger als drei Viertelzoll im Durchmesser, so darf der Durchmesser des Cylinders nicht über $1\frac{1}{8}$ Zoll im Lichten betragen. In jedem Fall aber darf seine Höhe nicht mehr als vier Zoll über die Mündung des Brenners betragen.

Derjenige Zwischenraum, welcher auf diese Weise zwischen der Flamme und dem Glase gestattet ist, macht es nothwendig, dass die als Stütze dienende Gallerie genau gearbeitet ist, damit der Cylinder senkrecht und ganz concentrisch mit der Flamme steht. Die Arbeiter widmen diesem wichtigen Puncte selten hinreichende Aufmerksamkeit, und ein grosser Theil der durch Zerspringen der Cylinder entstehenden Unkosten rührt von Mängeln dieser Art her.

Bei der gewöhnlichen Einrichtung wird die Gallerie auf den Brenner gesetzt, auf den sie selten genau passt. Das Glas passt gleichfalls selten ganz genau auf die Gallerie, und aus diesen beiden Ursachen steht der Cylinder oft so weit vom Mittelpuncte ab, oder so wenig senkrecht, dass man der Flamme nicht die hinreichende Grösse geben kann, ohne den Cylinder zu zersprengen. Diese Gefahr kann durch eine kleine Veränderung in der Einrichtung des Brenners und der Gallerie bedeutend vermindert werden. Statt die Gallerie an dem Brenner

aufzuhängen, sollte sie unter demselben angebracht und durch Anschrauben an denselben befestigt werden. In diesem Falle ist es nöthig, der Gallerie einen grössern Durchmesser zu geben, da die Luft sowohl nach dem innern als äussern Theile der Flamme durch ihre Spalten dringen muss. Auch sollten die Brenner konisch und nicht cylindrisch sein. Diess ist aber nicht so wichtig, als die Durchbohrung derselben mit sehr vielen Löchern, zum Wenigsten doppelt so vielen, als gewöhnlich, da es besser ist, wenn sie enger sind, indem der Verbrauch des Gases durch den Hahn regulirt wird.

Beim Verfertigen der Gallerien muss grosse Aufmerksamkeit darauf verwendet werden, dass bei ihnen die Spalte und der Sitz für das Glas genau concentrisch mit dem Loche sind, durch welches die Schraube, auf der der Brenner befestigt ist, geht. Die Arbeiter müssen einen massiven hölzernen Pflock von der Grösse der Glascylinder haben und die Gallerien auf demselben festhalten, um die Oeffnung zu bohren, durch welche die Schraube gehen soll. Die äussern und innern Flächen dieses Loches müssen zugleich die gehörige Richtung erhalten, da, wenn diess mit gehöriger Sorgfalt geschieht, der Glascylinder, der Brenner und die Gallerie alle die gehörige Lage gegen dieselbe Achse erhalten, wenn sie zusammengesetzt und angeschraubt werden. Wird dieser Theil der Arbeit gut gemacht, so leistet selbst ein nur leidlicher Brenner seine guten Dienste; geschieht diess aber nicht, so wird selbst der beste Brenner mangelhaft sein und der Glascylinder leicht zerspringen.

Die hier empfohlene Anordnung des Brenners und der Gallerie verträgt sich recht wohl mit dem Gebrauche von glatten Glascylindern, besser bleiben aber immer die Cylinder von sogenannter französischer Form, das heisst die, welche bei den gewöhnlichen Argand'schen Oellampen gebraucht werden. Die Weite ihrer Mündungen giebt ihnen einen festen Sitz in der Gallerie, und wenn die Länge der Glocke oder des weiten Theiles des Cylinders von der Art ist, dass der Hals sich in gleicher Höhe mit der Mündung des Brenners befindet, und der obere Theil des Cylinders vier bis vier und einen halben Zoll lang ist, so wird man alsdann ein günstiges Resultat erhalten. Es ist vortheilhaft, den untern Theil oder die Glocke des Cylinders

zu verdunkeln, da das Brennrohr dadurch versteckt ist, und die Flamme von einem dicken Wachslichte aufzusteigen scheint. Man sollte keine Milchglasglocken brauchen, da ausser dem, dass sie einen beträchtlichen Theil des Lichtes verschlucken, sie auch verhindern zu beobachten, ob die Brenner und Cylinder in guter Ordnung sind und ihre Dienste gehörig leisten.

Ziemlich allgemein glaubt man, dass das russige Aussehen der Decken durch die Unreinheit des Gases verursacht werde, während in diesem Falle kein Zusammenhang zwischen der Absetzung von Russ und der Qualität des Gases stattfinden kann. Das Uebel entsteht entweder in dem Falle, wenn die Flamme so gross ist, dass einige ihrer zackigen Puncte dampfen, oder häufiger noch aus einem nachlässigen Verfahren beim Anzünden. Wird beim Anzünden der Gaslampen der Hahn plötzlich geöffnet, und lässt man einen Strom Gas entweichen, ehe das Zündhölzchen nahe gebracht worden ist, so erfolgt ein starkes Verpuffen beim Anzünden jedes Brenners, und eine Wolke von schwarzem Rauch steigt nach der Decke auf. Diess wiederholt sich in vielen Häusern und Läden täglich, wovon die unvermeidliche Folge die Schwärzung der Decke ist. In einigen Häusern werden die Glascylinder jeden Tag abgenommen und gereinigt, und ehe man sie wieder aufsetzt, wird das Zündhölzchen an die Mündung des Brenners gebracht und der Hahn behutsam geöffnet, so dass nicht mehr Gas entweicht, als hinreichend ist, um eine ringförmige blaue Flamme zu machen, worauf die Gläser wieder gerade aufgesetzt und die Hähne langsam gedreht werden, bis die Flammen drei Zoll hoch stehen. Geschieht diess, so werden wenig Cylinder zerbrechen, und die Decken werden in mehreren Jahren nicht schwarz werden.

Häufig bringt man die Hähne an Stellen an, wo es schwierig ist zu ihnen zu gelangen, und macht die Schlüssel derselben so klein, dass, wenn sie auch nur ein wenig streng gehen, es nicht leicht ist, sie allmählig umzudrehen. Wenn daher einige Gewalt angewendet wird, so drehen sie sich sprungweise, und die Flamme wird zuweilen zu gross oder löscht, statt etwas kleiner zu werden, ganz aus. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, müssen die Hähne so angebracht werden, dass man, indem man auf dem Fussboden steht, zu ihnen leicht

kommen kann, und ihre Hebel so lang gemacht werden, dass ihre Bewegung leicht regulirt werden kann. Die Hähne und Hebel lassen sich auf diese Weise sehr gut als Zierathen der Lampen benutzen.

Da der Argand'sche Brenner der vollkommenste und sparsamste ist, den man anwenden kann, ausgenommen da, wo kleine Mengen von Licht erforderlich sind, so ist es unnöthig, etwas von den Fledermausflügeln und andern Brennern zu sagen. Die einzige Vorsichtsmaassregel bei ihrem Gebrauche ist die, dass man die Flamme nicht so gross macht, dass sie raucht, und dass man niemals zwei oder mehr kleine Flammen gebraucht, wenn derselbe Grad von Licht von einer Flamme erhalten werden kann, welche ihre wirksamste Höhe erreicht hat.

Eine Methode, Argand'sche Brenner mit einem Strome erhitzter Luft zu versehen, ist kürzlich in Paris vorgeschlagen worden und hat in London vielen Beifall gefunden. Diess wird dadurch bewirkt, dass er mit einem äussern Cylinder von etwas grösserem Durchmesser, als der innere ist, versehen wird. Dieser äussere Cylinder reicht noch bis unter den Brenner herab und wird unten durch eine Metallplatte verschlossen. Die Luft zur Unterhaltung der Flamme geht zwischen dem äussern und innern Cylinder nieder, wobei sie erhitzt wird, tritt dann in den innern Cylinder und die mittlere Oeffnung des Brenners ein und unterhält, indem sie aufwärts steigt, das Verbrennen des Gases auf die gewöhnliche Weise. Es ist nicht zu zweifeln, dass bei dieser Anordnung eine beträchtliche Verbesserung in Fällen gemacht werden kann, wo schlecht gemachte Brenner mit weiten und grossen Cylindern angewendet werden. Wenn aber der Versuch mit Brennern und Cylindern gemacht wird, die das oben angegebene Verhältniss haben, so erhält man dadurch keinen Vortheil, und es ergiebt sich, dass die höchste Wirkung durch einen einfachen Apparat erlangt wird.

Ehe ich die Brenner verlasse, will ich meine Aufmerksamkeit noch auf eine häufige Ursache des Misslingens bei ihrer Verfertigung richten. Ein Argand'scher Brenner ist dann vollkommen, wenn die von ihm aufsteigende Flamme als eine zusammenhängende cylindrische Fläche erscheint, deren oberer Rand glatt ist und keine gabelförmigen Puncte darbietet. Diess lässt sich zuweilen sehr schwer erreichen, wie sorgfältig auch im-

mer die Gaslöcher abgemessen werden. Diese Unregelmässigkeit hat zwei Ursachen; eine besteht darin, dass, wenn der dabei gebrauchte Bohrer stumpf ist, ein wenig Metall durch denselben beim Stossen durch die Platte, in welche die Gaslöcher gebohrt werden, seitwärts getrieben wird. Dieses Metall hängt sich an die Ränder des Loches an, hindert den Durchgang des Gases und macht, da es in seinen Wirkungen ungleich ist, die Flamme zackig. Die andere Ursache ist die, dass das Innere des Brenners selten richtig gedreht ist und dass der Rand, auf dem die durchbohrte Scheibe ruht, nicht ringsum von gleicher Breite und zuweilen an manchen Stellen so dick ist, dass der Bohrer beim Durchgehen durch die Scheibe auf denselben stösst. Diess hindert gleichfalls das Ausströmen des Gases. Um diese Ursachen der Unregelmässigkeit zu vermeiden, sind folgende Vorsichtsmaassregeln wesentlich. Wenn die Auflage für die Scheibe ausgedreht ist, muss der inwendige Raum zwischen den innern und äussern Wänden des Brenners um einen Viertelzoll hineinwärts gedreht werden, und der Rand darf nicht grösser sein, als gerade hinreicht, die Scheibe an ihrer Stelle zu erhalten. Die Scheibe muss dann auf ihre Auflage gelegt, darf aber noch nicht befestiget werden. Es muss dann die erforderliche Anzahl von Löchern in dieselbe gebohrt und gegengebohrt werden, um den Bart wegzunehmen. Die Scheibe muss dann umgekehrt und nun endlich an ihrer Stelle befestigt werden. Das Metall, welches mit dem Bohrer durchgestossen worden ist, befindet sich jetzt auf der Aussenseite und kann leicht entfernt werden. Glattrandige Löcher halten sich viel länger rein, als die mit scharfen Rändern.

Die obigen Bemerkungen lassen sich vorzüglich auf die Erleuchtung des Innern der Gebäude anwenden, und ich halte es für passend, die Umstände anzugeben, welche bei Lichtern beachtet werden müssen, die sich im Freien befinden und einigermaassen dem Wetter ausgesetzt sind. Die wichtigsten derselben sind die Strassenlampen. Sie können entweder in beträchtlichen Entfernungen von einander angebracht und mit grossen Brennern versehen werden, oder die Entfernungen zwischen ihnen können kleiner und blos ein einziger Gasstrom bei jeder angebracht werden. Verschiedene Localrücksichten müssen diess bestimmen, so wie auch einige andre Ursachen.

Das aber muss man vor Augen haben, dass das beste kleine Licht entweder der einzelne Gasstrom von drei und einem halben bis vier Zoll Höhe gewährt, oder der Fischschwanzstrom von drei Zoll Höhe, und dass für stärkere Lichtflammen der Argand'sche allen andern Brennern vorzuziehen ist. Der grosse Fledermausflügel, welcher bei grossen öffentlichen Lampen so oft gebraucht wird, erfordert zu viel Brennmaterial, berusst die Laterne, und die Lichtmenge, welche er giebt, steht nicht im Verhältniss mit dem Verbrauche an Brennmaterial.

In den meisten Städten werden gerahmte viereckige Laternen für Strassenlampen gebraucht, da kugelrunde sich bei kaltem Wetter durch das Absetzen des bei der Verbrennung des Gases gebildeten Wassers leicht verdunkeln. Es ist ohne Zweifel richtig, dass, wenn angemessene Vorkehrungen nicht getroffen werden, dieser Uebelstand stattfinden und das aus der Oeffnung im untern Theile der Kugel tröpfelnde Wasser gefrieren und so den Zutritt der Luft verhindern, die Lampe daher dampfen oder auslöschen würde. In allen andern Hinsichten haben Kugeln unläugbare Vorzüge vor den gerahmten Laternen voraus, da sie die Flammen besser bei heftigem Winde schützen und mit weniger Unkosten unterhalten werden.

Vor einigen Jahren zeigte ich den Polizeicommissairs von Edinburgh, dass von den anerkannt guten Eigenschaften der Kugeln zur Erleuchtung der Strassen Vortheil gezogen und dem angegebenen Nachtheile dadurch vorgebeugt werden könne, indem man mit den zinnernen Deckeln Cylinder verbände, die bis zu den Flammen hinabreichten, und dass der durch dieselben hindurchgehende Luftstrom das Wasser noch als Dampf abführte und ihn so hinderte, sich in verdichtetem Zustande an die Wände der Kugel abzusetzen. Dieser Vorschlag wurde sogleich in Ausführung gebracht, und da er einen glücklichen Erfolg hatte, bei allen in der Folge errichteten Lampen angenommen. Zuweilen kommt es vor, dass, weil der Gasstrom in Unordnung gekommen ist, das Gas hinter den zinnernen Cylinder geht, statt in denselben, und wenn kaltes Wetter ist, bemerkt man sogleich, dass im Innern der Kugel sich Wasser absetzt und ihre Wände anlaufen. Durch die Zurechtstellung des Brenners wird die gehörige Wirkung wieder hergestellt, und die Kugel bleibt hell. Nachdem diese Ein-

richtung die Probe einer vieljährigen Erfahrung ausgehalten hat, so kann sie jetzt mit Sicherheit da empfohlen werden, wo man neue Strassenlampen errichtet.

XXXIII.

Ueber den Labradorstein von Kijew.

Von

Dr. SEGETH,

Director der Mineralwasseranstalt daselbst.

(*Bullet. scient. de St. Petersburg.*)

Das rechte Dneprufer im Kijewschen Gouvernement wird nach seiner westlichen Grenze gegen das Volhynische Gouvernement zu von mehreren Thälern durchschnitten, welche nicht unbedeutenden Flüssen und Bächen zum Bette dienen. An mehreren Orten in diesen Thälern, gewöhnlich im Bette der Flüsse und Bäche selbst oder an deren Ufern, gehen kleine Lager von Granit und Syenit zu Tage aus, — ein Vorkommen, das sich noch häufiger im Volhynischen Gouvernement vorfindet.

Eins der bedeutenderen und in seiner Zusammensetzung merkwürdigeren dieser Lager im Kijewschen Gouvernement ist das unweit der Stadt Radomisl in den Dörfern Slypczyce und Kamenne Brody dem Flussbett des Mühlbaches Bistrowka folgende Syenitlager. Es erstreckt sich über 7 Werst von SW. nach SO. und obgleich es nicht immer zu Tage liegt, so kann man seinen Zusammenhang daraus annehmen, dass in kurzen Strecken bedeutende Steinmassen sich unbedeckt dem Auge darbieten. Im Dorfe Kamenne Brody, wo der Bach einen Wasserfall von 18 Fuss und das Bette des Baches eine enge Schlucht zwischen Felswänden bildet, welche in neuerer Zeit durch einen Steinbruch erweitert worden ist, sieht man deutlich die Structur dieses Lagers. Zerklüftungen, die es durchsetzen, geben ihm das Ansehen einer geschichteten Felsart; man sieht deutlich 4 mächtige Schichten über einander liegen, die von beiden Gehängen gegen den Bach einfallen und zwar von SO. und NW. unter Winkeln von 80 und 82°. Andere Zerklüftungen, die es durchsetzen, zerspalten es in Rhomboëdern ähnliche Stücke; die Hauptzerklüftungen folgen

der Richtung von SW. nach NO., die übrigen gehen fast genau von S. nach N.

Von diesem Steinbruche aus kann man den Syenit in der Richtung nach SW. bis zum Dorfe Slypczyce verfolgen; hier bildet er eine grobkörnige Steinart, deren Hauptbestandtheil kleine unregelmässige, oder sechsseitige nadelförmige Krystalle und Körner von Labrador sind, gemengt mit Körnern von grünlichen Feldspath-Blättchen und sechsseitigen Krystallen eines dunkelbraunen Glimmers und Körnern von Hornblende und hin und wieder Schwefelkies, in welchem grobkörnigen Gemenge grössere, mehr ausgebildete Krystalle von Labrador eingestreut liegen, die in dünnen Blättchen fast durchscheinend grau in's Grünliche mit vielen dunkeln Streifen durchzogen sind, welche von eingewachsenem Glimmer und Hornblende entstehen.

Von dieser den obern Schichten des Steinbruchs zukommenden Structur weicht die des tiefer liegenden Gesteins gänzlich ab; es bildet ein Congregat grosser, langer, fast ausgebildeter Labradorkrystalle, deren ich in den Steinwänden bis zu 5 Zoll Länge und 1½ Zoll Dicke unterscheiden konnte, welche von allen Seiten gegen einander und in einander wachsen, und deren Zwischenräume mit einem Gemenge von hellgrünem Feldspath, Hornblende, hin und wieder Hypersthen und Schwefelkieskörner, ausgefüllt sind. In dünnen Blättchen gesehen, ist die Krystallmasse weniger durchscheinend als die Masse der im obern Gestein vorkommenden Krystalle und häufiger mit dunkeln Streifen und Flecken durchzogen, — oft durch vollkommene Einwachsung von Glimmer und Hornblende zwischen den Lamellen der Krystalle ganz undurchsichtig. Das untere Gestein widersteht, wie der grobkörnige Granit, weniger dem Einfluss von Luft und Feuchtigkeit, als das obere; während sich dieses mehr in Platten ablöst, zerfällt jenes in ein körniges Gerölle, welches sich zuletzt in eine dunkelbraune Erde auflöst, die man im Erdreich der Umgegend wiederfindet.

Die Krystalle sind meist zwillingsartig zusammengewachsen und es gelingt selten einen herauszuschlagen, an dem man mehrere Flächen bestimmen könnte. Der vollkommenste Blätterdurchgang geht nach der P.-Fläche, welche gestreift und starkglänzend ist; minder vollkommen ist der Blätterdurchgang nach der V.-Fläche, auf welcher allein sich Farbenspiel und

die Figuren zeigen. In Farbe und Structur gleicht er im Ganzen vollkommen dem farbenspielenden Labrador von Friedrichswärn in Norwegen; seine Zeichnungen bilden mehrere in einander liegende, sechsseitige und schiefrhombische Figuren, von denen gewöhnlich die innerste einen schwarzen Kern von der Farbe des Gesteins hat. Jede Figur ist von mehreren Zonen auf einander folgender, nach der Mitte zu heller werdender Farben begrenzt, und im Winkel von 50° zeigt sich das Farbenspiel am schönsten; in dem obern Syenit sind die Zeichnungen seltener und kleiner — rein azurblau, himmelblau und weiss schillernd — in dem unteren Gestein finden sie sich häufiger und grösser — oft Figur an Figur, bis zu ¾ Fuss im Durchmesser — auch im Farbenspiel verschieden, indem sie neben blau auch grün und gelb schillern — Farben, welche unter andern Winkeln, ehe sie verschwinden, in's Metallische übergehen. Die Verschiedenheit des Farbenspiels und die dunklere Farbe der Krystalle im untern Gestein veranlassten mich, von beiden Arten Analysen anzustellen, die jedoch wenig von einander abweichen. Es wurde zur Analyse nur reines klares Fossil genommen; ich stellte von jeder Art 4 Analysen an, zwei ausschliesslich zur Bestimmung der Alkalien, und zwei für die übrigen Bestandtheile. Jede Art wurde nach zwei Methoden analysirt, nach der in H. Rose's Handbuch und nach der in Liebig's Wörterbuche beschriebenen. Die Resultate gaben fast nur Differenzen in den Bruchtheilen der Procente.

	Krystalle aus dem obern Syenit	dem untern
Kieselerde	55,487	55,349
Thonerde	26,829	27,191
Kalk	10,927	10,632
Natron	3,965	3,639
Kali	0,363	0,222
Magnesia	0,148	-
Eisenoxyd	1,601	2,339
Wasser	0,508	0,488
Manganoxyd	-	Spuren
Verlust	0,172	0,140
	100,000	100,000.

Ausser den von Klaproth und G. Rose in den Analysen des Labradorsteins von Labrador angegebenen Bestandtheilen, denen meine Resultate in quantitativer Hinsicht ziemlich nahe kommen, fand ich noch Kali und in den Krystallen der obern Schicht auch Magnesia, doch kein Mangan. Kali und Magnesia hat jedoch auch schon C. Hinte in seinen Analysen von Krystallen eines gelben und weissen Labradors im Grünstein-Porphyr von Campsin in Schottland und im Trapp-Porphyr von Milegarie unweit Glasgow *(Edinb. n. Journ. Jul. 1832)* angegeben.

In der Nähe dieses Steinlagers konnte ich, so weit ich meine Untersuchungen ausdehnte, kein anderes zu Tage brechendes Gestein auffinden. Secundäre Gebirgsarten, welche über das relative Alter dieses Syenits Schlüsse zu machen erlauben, fehlen gänzlich. Etwa 100 Schritt südlich vom Steinbruch im Dorfe selbst, befindet sich ein Schacht von etwa 3 Saschen Tiefe, worin ein schöner weisser Pfeifenthon gegraben wird, der unter einer festen, zwei Saschen mächtigen Lage von Dammerde, sandhaltigen gelben Thons und eines grobkörnigen dunkelgelben Kiessandes liegt; bis jetzt ist dieser Thon eine Sasche mächtig aufgedeckt und konnte tiefer wegen Andrang von Wasser nicht weiter aufgedeckt werden. Feucht hat er ein röthliches Ansehen, wird aber an der Luft und trocken ganz weiss, und enthält häufig unzerstörte Syenitbrocken eingemengt.

XXXIV.

Phosphorsaures Eisen von Kertsch in der Krimm.

Von

Dr. SEGETH.

(Bullet. Scient. de l'Acad. de St. Petersb.)

Aufgefordert, Krystalle eines schönen Exemplars phosphorsauren Eisens auf Mangangehalt zu untersuchen, unternahm ich davon zugleich eine quantitative Analyse.

Das Exemplar bildete ein eiförmiges Stück von der Grösse eines Gänseeis, war aussen mit einer Kruste bedeckt, in der man deutlich Spuren von Krystallenden erkennen konnte. Zerschlagen, gab es innerhalb ein Bild von allen Seiten nach der

Mitte gehender, 1½ Zoll langer blättriger Krystalle von starkem Glanz, im Ganzen von dunkelblauer Farbe; doch waren die einzelnen Kryställchen im Durchscheinen hellschmuzig-grün bis fast ungefärbt, der Strich und das Pulver gleich nach dem Reiben fast weiss, mit einem Stich in's Blaue. Im Glasrohr über der Spirituslampe zersplitternd, gaben sie viel Wasser, wurden braun und schmolzen vor dem Löthrohr zur Phosphoreisen-Perle. Spec. Gew. 2, 58.

Drei Bestimmungen der Phosphorsäure nach Berthier's Methode fielen so wenig übereinstimmend aus, dass ich es vorzog, dieselbe aus dem Verlust nach 6 sorgfältig angestellten Glühversuchen und 6 Eisenbestimmungen zu berechnen. Das Mittel von diesen 6 Bestimmungen ergab

für Wasser . . . 26,260%
für Eisenoxyd . . . 54,310%.

Sowohl, dass das Pulver fast weiss war, welche Farbe nur dem Oxydulsalze zukommt, wie auch, dass der Eisengehalt einer Formel am nächsten kommt, bewog mich, es als solches anzunehmen. Sonach entsprächen

54,34 Eisenoxyd $\frac{878{,}41 \,.\, 54{,}34}{978{,}41} =$ 48,79 Eisenoxydul und es blieben für Phosphorsäure = 24,95%, wodurch man die Formel $\dot{F}_4 \dddot{P} + 8\dot{H}$ erhält.

In 100 Theilen	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxydul . .	49,50	48,79
Phosphorsäure . .	25,14	24,95
Wasser . . .	25,36	26,26.
	100,00	100,00.

Zu gleicher Zeit erhielt ich von demselben Fundorte erdiges Eisenblau in nussgrossen Stückchen von dunkelblauer Farbe, nicht unähnlich im Handel vorkommenden bestäubten Indigostückchen, leicht zerreiblich, in der Mitte durchgängig schön dunkelblau.

Drei Glühungen und drei Eisenbestimmungen ergaben

Wasser 26,62%
Eisenoxyd . . . . . 52,32%.

Berzelius sagt in seinem *Lehrbuch* B. IV. 4. Auflage, dass diese Verbindung als ein Doppelsalz aus phosphorsaurem Eisen-

oxydul mit basischem phosphorsaurem Eisenoxyd zu betrachten sei, als welches berechnet die erhaltenen Mengen auch am besten unter eine Formel zu bringen waren, und der Formel: $\dot{F}_4 \ddot{\dot{P}} + 2 \dot{F}_2 \ddot{\dot{P}} + 28 \dot{H}$ am nächsten kommen, wonach in 100 Theilen

	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxydul . .	15,28	15,66
Eisenoxyd . .	34,05	34,88
Phosphorsäure . .	23,28	22,84
Wasser . .	27,39	26,62
	100,00	100,00.

Es erlaubt auch die Annahme, dass diess erdige Eisenblau aus einer dem oben beschriebenen Eisenoxydulsalze analogen Verbindung entstanden sei.

XXXV.

Ueber den Lepidomelan.

Von

HAUSMANN und WOEHLER.

(Aus den Götting. gel. Anz. 96. Stück 1840.)

Der Königl. Societät der Wissenschaften hat der Hofrath Hausmann am 1. Junius Bemerkungen über den *Lepidomelan*, eine neue Mineral-Species aus der Familie der glimmerartigen Fossilien, vorgelegt, welche wir hier mittheilen.

Unter mehreren schwedischen Mineralien, welche der verewigte Hofrath v. Crell einst durch den ebenfalls längst verstorbenen Oberdirector des Controle-Institutes zu Stockholm, Bengt Reinhold Geijer, erhalten hatte, und die vor einiger Zeit in die Sammlung des Hofr. Hausmann übergegangen sind, schien ein glimmerartiges Fossil, nach der Original-Etiquette von Persberg in Wermeland, eine genauere Untersuchung zu verdienen, da es sich durch mehrere äussere Merkmale von den bis jetzt genauer bekannten Glimmerarten unterscheidet. Hr. Prof. Wöhler hatte die Güte, den Wunsch des Hofr. Hausmann zu erfüllen und unter seiner Leitung im akademischen Laboratorium eine Analyse jenes Minerals durch Hrn. A. T. C.

Soltmann aus Berlin, der sich hier mit vielem Eifer dem Studium der Naturwissenschaften gewidmet hat, ausführen zu lassen. Das nachher mitzutheilende Resultat derselben hat die Vermuthung, dass das Persberger Mineral von den bisher genauer untersuchten Glimmerarten wesentlich verschieden sei, bestätigt. Der obige, zur Bezeichnung desselben vorgeschlagene Name bezieht sich auf die ausgezeichnet schuppige Bildung und die schwarze Farbe des Fossils.

Der *Lepidomelan* stellt ein körnig-schiefriges Aggregat von kleinen krystallinischen Schuppen dar, deren Grösse selten über $\frac{1}{4}$ Linie beträgt, und welche eine unregelmässige Gestalt zu besitzen pflegen, zuweilen doch aber eine sechsseitige Tafelform bemerken lassen, die dem Anscheine nach regulär, oder wenigstens dem Regulären sehr genähert ist.

Die Schuppen sind rabenschwarz, lassen aber hin und wieder Reflexe von einer lebhaften, lauchgrünen Farbe wahrnehmen, und geben ein berggrünes Pulver.

Die einzelnen Schuppen sind glatt und spiegelnd, von starkem, dem demantartigen sich hinneigendem Glasglanz; die Flächen des Aggregats stark flimmernd.

Die einzelnen Schuppen sind undurchsichtig; nach den angegebenen, durch eine Lichtzurückwerfung aus dem Innern bewirkten lauchgrünen Reflexen wird man aber bei sehr dünnen Lamellen Durchscheinheit annehmen dürfen.

Ueber Spaltbarkeit und Biegsamkeit sind bei der sehr geringen Grösse der Schuppen keine sichern Aufschlüsse zu erlangen.

Das eigenthümliche Gewicht wurde durch zwei, bei einer Temperatur des Wassers von 14° R. vorgenommenen Wägungen = 3,000 gefunden.

Die Härte ist nach der Scala von Mohs = 3, indem der Lepidomelan härter als der *zweiaxige Glimmer*, aber weniger hart als der *Perlglimmer* ist.

Das Fossil ist etwas spröde. Das schuppige Aggregat desselben fühlt sich scharf an, jedoch in geringerem Grade als das des Perlglimmers.

Vor dem Löthrohre bis zum Rothglühen erhitzt, verwandelt sich die schwarze Farbe des Lepidomelans in eine in das Tombackbraune sich ziehende Mittelfarbe zwischen Speisgelb

und Kupferroth, welche mit der Farbe des Magnetkieses übereinstimmt, und gleich dieser mit Metallglanz verbunden ist, welche Erscheinung für ein durch höhere Oxydation des Eisengehaltes an der Oberfläche bewirktes Anlaufen zu halten sein dürfte. Sobald Schmelzung beginnt, stellt sich die schwarze Farbe wieder her, und bei stärkerem Blasen verwandelt sich der Körper in ein schwarzes, undurchsichtiges, glänzendes, dem Magnete folgsames Email.

Boraxglas, in welchem der Lepidomelan sich leicht auflöst, wird dadurch bouteillengrün gefärbt.

Nach den von Hrn. Prof. Wöhler gefälligst mitgetheilten Notizen wird das Fossil von Salzsäure und Salpetersäure ziemlich leicht aufgeschlossen. Die Kieselerde bleibt dabei in zarten, perlmutterglänzenden Schuppen, in der Form der krystallinischen Schuppen des Minerals, zurück. Eine ähnliche Erscheinung wurde von Hrn. von Kobell bei dem *einaxigen Glimmer* bemerkt, wenn solcher durch Schwefelsäure zersetzt worden (*Charakteristik der Mineralien.* 1ste Abth. S. 166). Obgleich kein eingemengter Schwefelkies zu erkennen ist, so bleibt doch jedesmal bei der Auflösung etwas Schwefel in variirender Menge zurück, der ohne Zweifel von sehr fein eingesprengtem Schwefelkies herrührt, indem auch bei dem Erhitzen des Minerals in Wasserstoffgas die Bildung von Schwefelwasserstoff bemerkt wird. Die Quantität des Schwefels ist indessen so gering, dass der derselben entsprechende Eisengehalt noch kein $\frac{1}{2}$ Procent ausmacht und daher auf die Berechnung der Analyse keinen wesentlichen Einfluss haben kann.

Die von Hrn. Soltmann ausgeführte chemische Zerlegung des Lepidomelans hat in 100 Theilen desselben folgende Zusammensetzung ergeben:

Kieselerde	37,40	enthält Sauerstoff	19,43		
Thonerde	11,60	— —	5,42	13,90	
Eisenoxyd	27,66	— —	8,48		
Eisenoxydul	12,43	— —	2,83		
Talkerde	0,60	— —	0,20	4,59	
Kalk					
Kali	9,20	— —	1,56		
Wasser	0,60			18,49.	
	99,49				

Diesem Resultate entspricht sehr gut die stöchiometrische Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{K}^3\\ \dot{Fe}^3\end{matrix}\right\}\ddot{S} \qquad 3\left\{\begin{matrix}\ddot{Al}\\ \ddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}.$$

Die Mischung des Lepidomelans zeigt hiernach die nächste Verwandtschaft mit der des *einaxigen Glimmers*, dessen chemische Zusammensetzung der Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}^3\\ \dot{K}^3\end{matrix}\right\}\ddot{Si} + \left\{\begin{matrix}\ddot{Al}\\ \ddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}$$

zu entsprechen scheint.

In der krystallinisch-derben Masse des Lepidomelans finden sich geschoben vierseitige Prismen eines schwarzen *Strahlsteins* eingewachsen. Weder diess Mineral noch sein Muttergestein sind in der neuesten Auflage von Hisinger's mineralogischer Geographie von Schweden unter den zu Persberg brechenden Fossilien erwähnt. Auch ist dem Hofr. Hausmann bei seinem Aufenthalte in jener Gegend nichts davon vorgekommen.

Der Lepidomelan stimmt in einigen Kennzeichen mit einer Glimmerart überein, welche Hr. Prof. Breithaupt unter den Benennungen *Siderischer Felsglimmer* oder *Rabenglimmer* aufgeführt hat (*Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems.* 3. Aufl. S. 91). Ob aber wirklich beide Fossilien zu einer Mineral-Species gehören, lässt sich, da von dem letzteren noch keine vollständige Untersuchung bekannt ist, für jetzt nicht entscheiden.

XXXVI.

Ueber die Zusammensetzung des Indigblau's und des Asparagins.

(Aus einem Schreiben von Marchand an Hrn. Mulder.)

Berlin, den 24. Mai 1840.

— — — Sie haben gesehn, dass Erdmann für das Indigblau eine andere Formel als die, welche Dumas zuletzt aufgestellt hat, annimmt. Diese war $C_{16}H_{10}N_2O_2$, Erd-

mann fand $C_{32}H_{20}N_4O_3$. Der Unterschied liegt nur im Kohlenstoff, durch den sich natürlich auch der Sauerstoff ändern musste. Stickstoff und Wasserstoff stimmen immer überein. Erdmann hielt es für zweckmässig, dass ich die Analyse wiederholte, was in der That durchaus nicht nöthig war, und ich erhielt genau die Resultate, welche er gefunden hatte. Ich muss jedoch bemerken, dass ich *sublimirtes Indigblau* analysirt habe, welches ich von Erdmann selbst erhalten hatte. Zur Sicherheit wurde es noch oft mit Alkohol ausgekocht, so dass ich es für absolut rein erachten konnte. Ich konnte durchaus keinen Zweifel an der Richtigkeit unserer Analysen haben, um so weniger, da ich die Ursache des Dumas'schen Fehlers sehr leicht erkannte. Dennoch höre ich, dass man der Formel $C_{32}H_{20}N_4O_3$ nicht das Vertrauen zu schenken geneigt ist, welches sie gewiss verdient. Diese Formel ist aber die Radicalformel für die ganze Erdmann'sche Arbeit, sie muss also nothwendig festgestellt werden. Mit der grössten Sorgfalt reinigte ich noch einmal den Rest des Erdmann'schen sublimirten Blaues durch Alkohol und verbrannte ihn im Hess'schen Apparate (I), bereitete sodann selbst etwas reines Blau mittelst der Küpe, welches gleichfalls durch Sublimation und Kochen mit Alkohol völlig rein dargestellt wurde, und verbrannte es mit in dem Hess'schen Apparate (II). Eine dritte Portion wurde durch Auskochen des rohen Indigo's mit Alkohol, unmittelbare Sublimation, nochmaliges Ausziehen mit Alkohol und wiederholte Sublimation dargestellt (III). Hierin wurde auch der Stickstoff bestimmt.

I. 0,365 Gr. gaben 0,995 Gr. $\dot{C}$ u. 0,132 Gr. $\dot{H}$ = 75,40 C u. 4,00 H.
II. 0,401 - - 1,102 - - - 0,150 - - = 75,83 C u. 4,15 H.
III. 0,390 - - 1,068 - - - 0,139 - - = 75,726 C u. 3,96 H.
0,895 - - bei 7°C und 748 M.M.B. 82 CCN.

Diese sind reducirt auf 0° und 748 M. M. = 77,7 CCN oder 11,06 % N.

Ich habe mich jedesmal überzeugt, dass das besonders aufgefangene Wasser durchaus keine saure Reaction zeigte, also der Kohlenstoffgehalt nicht durch salpetrige Säure erhöht worden war. Vergleichen Sie jetzt die Analysen von Erdmann und von mir, so werden Sie die grösste Uebereinstimmung finden.

	Erdmann.				Marchand.			
	1.	2.	3.	4.	I.	II.	III.	IV.
C.	75,43	75,41	75,90	75,81	75,70	75,40	75,83	75,72
H.	3,99	3,94	3,82		4,04	4,00	4,15	3,96
N.	10,57	10,65			10,88			11,06

Das Mittel aus allen diesen acht Analysen, die unter den verschiedensten Umständen, mit den verschiedensten Präparaten angestellt sind, ist also

C 75,65	C_{32} 75,84
H 3,98	H_{20} 3,87
N 10,77	N_4 10,90
O 9,60	O_8 9,39
100,00	100,00.

Ich glaube, man kann keinen Zweifel mehr gegen die angeführte Formel erheben. Die Ursache des Kohlenstoffverlustes in Dumas's Analysen ist mir sehr klar; ich glaube ihn nicht auf Unreinheit der Substanz schieben zu dürfen, sondern auf ein eigenthümliches Zersetzungsproduct, welches sich in der Verbrennungsröhre oben an sublimirt und verkohlt, aber nicht verbrannt werden kann, wenn man nicht Sauerstoff darüber leitet. Auch Erdmann hat mit reinem Kupferoxyd Analysen gemacht, wo er 72,9—73,9% C erhielt. —

Es kommt nun noch darauf an, das Atomgewicht des Blau's festzustellen. Es ist diess zwar durch Erdmann's Isatinverbindungen hinreichend geschehen, ich meine aber, die Indigblauschwefelsäure wäre ein sehr correctes Mittel dazu. Weder Erdmann noch ich haben bisher diese Verbindung untersuchen können.

Die Pikrinsalpetersäure, welche sich als letztes Oxydationsproduct des Indigblau's durch Salpetersäure bildet, suchte ich ihrer Zusammensetzung nach daraus abzuleiten. Die gleichzeitige Bildung von Ammoniak und Oxalsäure ist nicht zu bezweifeln. Wir haben dann:

	32 C	20 H	4 N	3 O	
— At. Oxalsäure	2 C			3 O	
— ¾ At. Ammoniak		9 H	3 N		
	30 C	11 H	1 N		

+ 6 At. Salpeters.				12	N	30	O
+ 1 At. salpetr. S.				2	N	3	O
+ 2 At. Wasser		4	H			2	O
	30	C	15 H	15	N	35	O.

Diess sind $2\frac{1}{2}$ At. 12 C 6 H 6 N 14 O oder krystallisirte Pikrinsalpetersäure. Diese von Dumas aufgestellte Formel ändert sich in den Salzen in $C_{12}H_4N_6O_{13}$ um, wie es aus den Analysen, die Erdmann und die ich mit dieser Säure und den Salzen angestellt haben, sich ergiebt.

Ich habe eine sehr ausführliche Untersuchung dieser Säure und ihrer Verbindungen beendet, welche Sie nächstens erhalten werden.

Sie haben gesehen, dass Erdmann durch Druck allein nicht Asparagin in aspartsaures Ammoniak zu verwandeln vermochte, sondern dass dazu die Einwirkung der Hitze nothwendig sei. Ich habe dabei das Asparagin noch einmal analysirt und zwar im krystallisirten Zustande. Sie erinnern sich, dass Liebig ganz andere Resultate erhielt als Pelouze. Dieser bekam einen viel grösseren Kohlenstoffgehalt, was offenbar daran lag, dass sich salpetrige Säure gebildet hatte. Das Asparagin ist sehr u dieser Bildung geneigt, weshalb auch der Hess'sche Apparat nicht gut zu der Analyse der Substanz angewendet werden kann. Das Asparagin war sehr schön krystallisirt. Ich hatte es von Wittstock erhalten, der es nach seiner beschriebenen Methode dargestellt hatte.

1,090 Gr. verloren im luftleeren Raume bei 110° C 0,138 Aq. = 12,20%

0,651 Gr. lieferten 0,759 Gr. $\ddot{C}$ und 0,381 Gr. $\dot{H}$ = 32,23% C 6,55% H

0,519 Gr. lieferten 0,604 Gr. $\ddot{C}$ u. 0,311 Gr. $\dot{H}$ = 32,17% C 6,66% H

0,481 Gr. gaben bei 12° C 27″ 27‴ 82 CC N = 19,11% N

0,782 Gr. gaben bei 19° C 27″ 5,5‴ 133 CC N = 19,05% N.

Daraus folgt also C	32,23	32,17	C_8 = 32,35
H	6,55	6,66	H_{20} = 6,60
N	19,11	19,05	N_4 = 18,72
O			O_8 = 42,33
2 At. Aq. betragen 12,58%.			100,00.

Liebig's Formel ist also dadurch vollkommen bestätigt, wie es zu erwarten stand.

XXXVII.

Ueber die Humussäure.

Von
MULDER.

*(Aus einem Schreiben an Marchand. *)*

Rotterdam, 11. April 1840.

— — Die Substanz der Dammerde hat mir bei fünf verschiedenen Untersuchungen von verschiedenen Dammerden abweichende Resultate geliefert. Die Substanz wurde immer, der Gleichförmigkeit wegen, bei 140° getrocknet; ich habe sie ausserdem abgeschieden aus dem Torf, aus dem Russ, aus einem Pulver, welches in dem Stamme einer alten *Salix alba* gefunden worden war etc., und zwar immer auf dieselbe Weise. Ich habe die Substanzen mit kochendem Wasser erschöpft, und sie sodann mit einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron in Wasser behandelt. Dadurch wird die Huminsubstanz, die Quellsäure und die Quellsatzsäure aufgelöst. Die alkalische Auflösung wird durch eine Säure gefällt. Die Gallerte wird auf einem Filter gesammelt und lange Zeit mit Wasser gewaschen, um die Quellsäure und Quellsatzsäure, die sich leicht darin auflösen, zu entfernen. Oft wird dieses Auswaschen noch mit siedendem Alkohol fortgesetzt.

Um die natürlichen Substanzen mit den künstlichen vergleichen zu können, muss man beachten, dass sich die natürlichen Verbindungen mit Ammoniak vereinigt finden, und dass dieses durch das kohlensaure Natron nicht daraus vertrieben wird, dass die Substanz aus dem Zucker, einmal mit Ammoniak verbunden, in Verbindung mit $\frac{1}{2}$ Aeq. Ammoniak bleibt, wenn sie auch mit kohlensaurem Natron und einer Säure behandelt wird, und dass die braune Substanz des Zuckers H_4 mehr enthält, als die schwarze Substanz. Die Dammerde hat mir in zwei verschiedenen Versuchen eine Substanz geliefert, welche O_2 mehr enthielt, so dass die Säure der Dammerde, die Huminsäure und die Ulminsäure sind:

Säure der Dammerde	$C_{40}H_{24}O_{12}+O_2$
Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$
Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4$.

Drei andere Substanzen aus der Dammerde haben mir verschiedene, mit $C_{40}H_{24}O_{12}$ polymere Verbindungen geliefert.

---

*) Vergl. Bd. XIX. S. 244.

1) Subst. aus schwarzem Torf bei 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+4H_2O$.
2) Subst. aus braunem Torf bei 140° $C_{40}H_{28}O_{12}+4H_2O_2$
Verbindet sich dieselbe mit 1 Aeq. Ammoniak, so verliert
3) sie 1 At. Wasser u. besteht dann aus $C_{40}H_{28}O_{12}+N_2H_6+3H_2O$.
4) Subst. aus der alten Weide bei 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+5H_2O$.
5) Subst. aus dem Russ bei 140° $C_{10}H_8+C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+2H_2O$.
Sie enthält eine constante Quantität Naphthalin ($C_{10}H_8$).
6) Substanz aus der Dammerde 1°, 2° b. 140° $C_{40}H_{24}O_{14}+N_2H_6+4H_2O$.
7) Verdünnte Säure verwandelt sie in die Substanz des schwarzen Torfs $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+4H_2O$.
8) Subst. aus der Dammerde 3° b. 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+5H_2O$.
9) bildet bei 195° folg. Verbindung $C_{40}H_{24}O_{12}+2N_2H_6+4H_2O$.
10) Dammerdesubst. 4° b. 140° $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+5H_2O$.
11) — — 5° — $C_{40}H_{24}O_{12}+N_2H_6+6H_2O$.

Setzen wir an die Stelle von einem Aeq. Ammoniak ein At. Wasser, so haben wir folgende Reihe:

Wasserhaltige Substanz.

Dammerdesubstanz 3 (8)	$C_{40}H_{24}O_{12}+7\,H_2O$
Weide und Dammerde 4 (4. 10)	$C_{40}H_{24}O_{12}+6\,H_2O$
Dammerde 1 und 2 (6)	$C_{40}H_{24}O_{12}+5\,H_2O+O_2$
Schwarzer Torf (1)	$C_{40}H_{24}O_{12}+5\,H_2O$
Brauner Torf (2)	$C_{40}H_{24}O_{12}+4\,H_2O+H_4$
Künstliche Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+2\,H_2O+H_4$
Künstliche Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+3\,H_2O$.

Wasserfreie Substanz.

Dammerdesubstanz 5 (11)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_{10}O_5$
Weide und Dammerde 4 (4. 10)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_8O_4$
Schwarzer Torf (1)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_6O_3$
Brauner Torf (2)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_8O_2$
Dammerde 3 (8)	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4O_2$ ($\times \frac{1}{2}$)
Dammerde 1 und 2 (6)	$C_{40}H_{24}O_{12}+O_2$ ($\times \frac{1}{2}$)
Künstliche Ulminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}+H_4$
Künstliche Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$.

Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt nicht von der Menge der Huminsäure ab und von den Basen, mit welchen sie verbunden ist, sondern von ihrer Natur, da die verschiedenen Körper auch ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

Das Chlor verwandelt die künstliche Humin- oder Ulminsäure in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_2 + Aq.$
die schwarze Torfsubstanz in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_4 + 2\ Aq.$
die Dammerdesubstanz 2 in $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_3 + 1\frac{1}{2}\ Aq.$

Die Substanz, mit welcher sich das Chlor verbindet, ist also $C_{32}H_{24}O_{16}$.

Die Salpetersäure verwandelt sowohl die künstlichen als die natürlichen Substanzen in $C_{48}H_{32}N_2O_{24} + 2\ Aq.$

XXXVIII.

Fortsetzung der Mittheilung bestätigender Erfahrungen über die Wirkung humussaurer Basen, vorzüglich der aus Torf bereiteten, als Düngmittel.

Von

W. A. LAMPADIUS.

Es ist den *Lesern dieses Journals**) hinlänglich bekannt, wie ich seit dem Jahre 1832 mit stets glücklichen Erfolgen bemühet war, eine aus Torfabfall bereitete humussaure Composition als Düngmittel in der Garten- und Feldwirthschaft einzuführen.

Man sehe dieserhalb, um den Gang meiner sämmtlichen Versuche und Erfahrungen, die humussaure Torfdüngung betreffend, stufenweise zu verfolgen, nach:

---

*) Unter diese Leser scheint Herr Fischer, Chemiker und Apotheker, nicht zu gehören, denn ausserdem hätte derselbe in seiner Schrift: *Braunkohle und Stechtorf als Düngungsmittel. Grimma* 1840. wohl meiner Versuche und Erfahrungen über den fraglichen Gegenstand Erwähnung gethan, auch nicht S. 40 seiner Schrift bemerkt: „Bis jetzt kennt man keine andere directe Düngung, als die zeither übliche mit thierischem Dünger, der jedoch lediglich erst durch die Landwirthschaft selbst zuvor erzeugt werden muss u. s. w.“ Da übrigens Herr Fischer in seiner Bearbeitung und in seinen Vorschlägen die Humusdüngung betreffend, ganz mit den nach Sprengel von mir praktisch bearbeiteten Ansichten übereinstimmt, so empfehle ich auch diese Schrift rationellen Landwirthen. Sie mögen dabei sodann meine schon gemachten Erfahrungen, so wie vorliegenden Aufsatz, vorzüglich in pecuniärer Hinsicht und als nun hinlänglich bestätigende Thatsachen, mit zur Hand nehmen.

1) Erdmann's *Journal für technische und ökonomische Chemie* B. 15. 1832, S. 290: *Bereitung von Humussäure und humussauren Verbindungen für Vegetationsversuche.* S. 393: *Versuche über die Wirkung der Humussäure und einiger humussauren Basen auf das Wachsthum der Gartenkresse und einiger Topfgewächse.* S. 306: *Ueber die Düngung mit humussauren Basen auf dem Acker.* Es wurde Roggen und Gerste mit gutem Erfolge in *Torf-* und *Braunkohlenpräparaten* erbauet.

2) Dasselbe Journal B. 18. 1833, S. 249: Die fortgesetzten Versuche bewiesen, dass die im vergangenen Jahre dem Acker gegebenen Torf- und Braunkohlendünger *auch noch im 2ten Jahre* vortheilhaft auf den *Haferertrag* wirkten. Eben so zeigte sich davon gute Wirkung auf der Wiese. S. 254: Der Versuch einen Theil meines *Gartens* mit *torfhumussaurem Compost* im M. April 1833 anzudüngen, gelang vollkommen.

3) Erdmann's u. Schweigger-Seidel's *Journ. für praktische Chemie* B. 3. 1834, S. 113: Der Acker, welcher 1832 mit Torf- und Braunkohlendünger angedüngt, schon zwei Früchte getragen hatte, *gab noch einen 2ten guten Hafer*, und der mit dem Hafer *ausgesäete Klee stand* im Herbste *sehr kräftig.* S. 127: Frisch mit *torfhumussauren Basen* angedüngtes ausgesogenes Feld gab einen Ertrag von *Kartoffeln* und *Rübenarten*, gleich den mit Stallmist angedüngten Beeten.

4) Dasselbe Journal B. 5. 1835. Die im Jahre 1835 von Neuem wiederholten Andüngungen des Torfdüngercomposts gaben fortdauernd vortheilhafte Resultate, sowohl im Grossen auf dem Acker, der Wiese und in dem Garten, als auch im Kleinen bei der Cultur der Topfgewächse.

5) Dasselbe Journal B. 9. 1836, S. 132: Fortsetzung der Versuche über die *Düngkraft* der *torfhumussauren Verbindungen.* Die frühern Erfahrungen wurden bestätigt; auch dem Weinstocke zeigte sich diese Düngung zuträglich, und eine aus der Gegend von Sorau in der Lausitz (s. S. 135) eingesendete Torfart zeigte sich zu der Bereitung des fraglichen Composts tauglich.

6) Dasselbe Journal für prakitsche Chemie von Erdmann B. 11. S. 427 und

7) B. 15. 1838 geben fernere Nachrichten von der *vor-*

theilhaften Anwendung des mit *Kalkasche* und *Ziegelmehl versetzten Brauntorfes*, und ich konnte nun die Vegetationskraft dieses neuen Düngungsmittels als hinlänglich erprobt betrachten, auch die Hauptresultate B. 15. S. 340 für Landwirthe zur weiteren Benutzung aufstellen.

Dass nun letztere wirklich erfolgt ist, haben mehrere mir theils mündlich, theils schriftlich zugekommene Nachrichten zur Genüge bewiesen.

Unter diesen schriftlichen Mittheilungen empfiehlt sich nachstehende von dem Herrn Transsteuereinnehmer Starke in Elterlein im Erzgebirge am 26. März dieses Jahres bei mir eingegangene, welche ich im Auszuge, nach erhaltener Erlaubniss des Herrn Einsenders, als einen Beweis der gelungenen Einführung des neuen Torfdüngers zum Schluss dieses Gegenstandes den Lesern dieses Journals hiermit vorlege.

Nachdem Herr T. St. E. Starke Eingangs seiner Anzeige bemerkt: dass er vermöge meiner verschiedenen Anleitungen in Erdm. *Journ.* mit der neuen Torfdüngungsmethode bekannt geworden sei, sei er der Aufforderung, mit Ernst in diesen Gegenstand einzugehen, gefolgt und habe folgende Versuche bisherangestellt:

Erster Versuch. Mit Torfdünger allein.

1837 wurden 3280 □ Schritte ganz geringes ausgehäftertes Feld mit 62 Scheffel eines Gemenges aus 53 Scheffel Torfabfall, 3 Scheffel Mehlkalk, 3 Scheffel Ziegelmehl und 3 Scheffel Holzasche bestehend und vorschriftsmässig bereitet, angedüngt, darauf 4¾ Scheffel Erdäpfel gelegt und 41 Scheffel derselben erbauet.

Die Kosten dieser Düngung betrugen:

5	Rthlr.	1	Gr.	8	Pf.	für 53	Schfl.	Torfabfall à Schfl.	2 Gr.	4 Pf.
–	„	22	„	6	„	für 3	„	Mehlkalk „	7 „	6 „
–	„	15	„	–	„	für 3	„	Ziegelmehl „	5 „	– „
1	„	18	„	–	„	für 3	„	Asche „	14 „	– „
S. 8	Rthlr.	9	Gr.	2	Pf.					

Hätte derselbe Acker mit gemischtem Stalldünger von Kühen und Pferden angedüngt werden sollen, so würden dazu 16 Fuder zu ungefähr 1500 Pfund Gewicht und zu 1 Rthlr. 8 Gr. Werth pro Fuder, mithin für 21 Rthlr. 8 Gr. Stalldünger nöthig gewesen sein.

1838 wurden in den vorjährigen Erdäpfelacker $\frac{4}{4}$ Scheffel Gemenge (wahrscheinlich Sommerroggen und Hafer. L.) gesäet, und 1 Schock 38 Garben, welche pr. Schock 2 Scheffel 2 Mezzen Körner gaben, erbauet. Der mit eingesäete weisse Klee stand gut und gab

1839 60 Pfund guten Samen.

Zweiter Versuch. Mit Torfdünger und Mistzusatz.

1838 wurden $1\frac{1}{8}$ Acker (à 300 □ Ruthen) ganz geringes Haferfeld mit 65 Scheffel Torfdünger und 21 Schlitten*) Kuh- und Pferdemist, von der Düngerstätte weg, angedüngt, darauf $13\frac{1}{4}$ Scheffel Erdäpfel gelegt und 106 Scheffel derselben wieder erbauet.

1839 trug dieser Acker zwar ein ganz gutes Sommerkorn, das aber, des späten Einbringens wegen, auf die ausgebrachten Körner nicht sicher zu berechnen stand. Der mit eingesäete Klee steht 1840 gut.

Dritter Versuch. Mit Torfdünger und Mistzusatz.

1839 wurden $1\frac{7}{16}$ Acker geringes Haferfeld mit 100 Scheffel Torfgemenge und 60 Schlitten Mistzusatz gedüngt, darauf $21\frac{1}{2}$ Scheffel Erdäpfel gelegt und 220 Scheffel erbauet.

Vierter Versuch. Mit Torfdünger allein.

Im Herbste 1839 sind 70 Scheffel des Torfcomposts aufgestürzt und von Zeit zu Zeit gemengt worden. Es soll nun dieses Quantum Torfdünger (schreibt mir Herr Starke im Monat März dieses Jahres) zum Anbau des Sommerroggens verwendet, und der Erfolg dieses Versuches im Grossen im Herbste des laufenden Jahres (1840) weiter angezeigt werden.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass der zu vorstehenden Versuchen verwendete Torf einem, Herrn Steuereinnehmer Starke selbst zugehörigen Torfstiche in der Nähe von Elterlein entnommen worden ist. Es ist, wie mir eine übersandte Probe zeigte, ein guter Brauntorf, welcher dem Ansehen nach ziemlich reich an Humussäure und Humus sein muss. Zu der Untersuchung**) desselben auf analytischem Wege wurde mir

*) Den Schlitten Mist zu ungefähr 700 Pfund.

**) Ueber das Verfahren, die Braunkohle und den Torf auf ihre Anwendbarkeit zu den in Rede stehenden Düngmitteln zu prüfen,

bis jetzt die Zeit nicht zu Theil, sie soll aber in der Folge nachgeholt und in diesem Journal mitgetheilt werden.

Mögen nun mehrere Landwirthe in die Anwendung der hinlänglich erprobten Düngung mit humussauren Basen, wodurch vorzüglich der Vortheil, eine grössere Fläche als gewöhnlich anzudüngen, erlangt wird, eingehen.

XXXIX.

Ueber die Gehirnfette.

Von

FRANZ SIMON.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Ich habe mir die Couerbe'schen Gehirnfette aus Menschengehirn nach seiner Vorschrift dargestellt; indessen gelang es mir nicht, das *Eleencephol* frei von *Cholesterin* zu erhalten. Couerbe stellte es als gelbe Flüssigkeit dar; ich erhielt es als weiche, salbenartige, gelbe übelriechende Masse. Die andern drei Fette, *Cephalot*, *Cerebrot* und *Stearoconot*, werden, glaube ich, rein gewesen sein. Das *Cephalot* löste sich gar nicht in wasserfreiem Alkohol, wohl in Aether; das *Stearoconot* wenig in Alkohol, nicht in Aether; das *Cerebrot* leicht in heissem Alkohol.

Das Verhalten dieser Fette oder, gleich richtig gesagt, Seifen, gegen Reagentien, weicht ganz von dem der wirklichen Fette ab. Die alkoholischen Lösungen der wahren Fette werden nämlich von den alkoholischen Lösungen gewisser Metallsalze, wie Bleizucker, essigsaures Kupfer, Zinnchlorid, Platinchlorid etc., gar nicht verändert und von verdünnten Säuren nicht gefällt.

Die alkoholische Lösung von *Eleencephol* wird von den alkoholischen Lösungen der bemerkten Salze stark gefällt.

Cephalot löst sich, mit Wasser angerieben und damit erwärmt, zu einer zähen, schleimigen, unklaren und selbst nach mehrtägigem Stehen sich nicht ganz klärenden Flüssigkeit; wird

---

sehe man meine *Lehre von den mineralischen Düngmitteln*, Leipzig bei Barth 1833, S. 46 u. s. f. nach.

diese mit Wasser verdünnt, so dass man die Reaction wahrnehmen kann, so beobachtet man, dass sämmtliche Mineralsäuren, und, mit Ausnahme von Sublimat, die Metallsalze, auch Erdsalze, starke Niederschläge bewirken. Es ist diess ganz das Verhalten eines fettsauren Salzes. Die sich abscheidende Fettsäure riecht sehr unangenehm, schmeckt ekelhaft, löst sich nicht in Wasser und schmilzt nicht beim Sieden desselben; sie löst sich leicht in Alkohol und stellt mit den Alkalien in Wasser lösliche Salze dar.

Auch *Cerebrot* und *Stearoconot* lösen sich, aber weniger als *Cephalot*, in Wasser und verhalten sich übrigens gegen Reagentien ganz wie das letztere.

Alle diese vier Substanzen entwickeln in einer Glasröhre erhitzt Ammoniak und geben verbrannt eine Asche, die Phosphorsäure enthält; Spuren von Schwefelsäure beobachtete ich nur in der Asche vom *Cerebrot*, nicht in der vom *Cephalot* und *Eleencephol.*

Das *Cholesterin* erhielt ich aus dem Gehirn schon weiss und krystallisch; es verhält sich gegen Reagentien eben so indifferent wie das aus dem Gallenstein. Hierdurch werden die Frémy'schen Angaben, so weit man aus dessen Notiz schliessen kann, bestätigt.

XL.

Darstellung von Stickgas.

Lübekind giebt hierzu folgende Vorschrift. Käuflicher Chilisalpeter wird in einem hessischen Schmelztiegel so lange geglüht, bis eine herausgenommene Probe aufgelöst eine stark alkalische Reaction zeigt. Das geschmolzene Salz enthält dann salpetrigsaures Natron, und löst man dieses in Wasser auf, giesst Salmiaklösung hinzu und bringt zum Kochen, so entweicht unter Aufbrausen reines Stickstoffgas. Es bildet sich hierbei durch gegenseitige Zersetzung salpetrigsaures Ammoniak und Chlornatrium, und das erstere zersetzt sich in gasförmigen Stickstoff und in Wasser. *(Archiv d. Pharm. März 1840.)*

XLI.

*Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w.**)

XVII. Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen. Von J. Dumas.

(Compt. rend. T. X. pag. 149).

Ich beabsichtige in dieser Denkschrift verschiedene Gesetze und deren Folgerungen auseinander zu setzen und zu verhandeln, welche so oft der Gegenstand wichtiger Mittheilungen vor der Academie gewesen sind, dass ich es für unnütz erachten würde, sie aufzufordern, ihre gespannte Aufmerksamkeit hierauf zu richten, wenn die Entwickelungen, von denen ich hier sprechen will, nicht eine ungewöhnliche Länge erhalten hätten. Die Academie wird mir indessen verzeihen, wenn sie die Wichtigkeit und die Verschiedenheit der Fragen erkannt haben wird, welche ich gezwungen war, hier zu berühren, und welche sich in folgenden sechs Fragen vereinigen lassen:

1) Kann man in jeder Verbindung Aequivalent für Aequivalent, die Elemente durch einfache Körper ersetzen oder durch zusammengesetzte Körper, welche ihre Rolle spielen können?

2) Gehen diese Substitutionen nicht oft vor sich, ohne dass die allgemeine Natur der Verbindung dadurch verändert würde; gehören die so entstandenen Körper dann demselben *chemischen Typus* an?

3) Kann in anderen Fällen diese Substitution Producte liefern, welche völlig verschieden sind in ihren Reactionen von denen, aus welchen sie entstanden; kann man sie nun dennoch betrachten als zu demselben *Molecular-Typus* gehörend?

4) Kann die Nomenclatur der organischen Substanzen von jetzt an in der Art verbessert werden, dass der Name eines

---

*) Fortsetzung von Bd. XIX. 312.

jeden Körpers zugleich auch den chemischen Typus oder sogar den *Molecular-Typus* anzeigt, zu welchem er gehört?

5) Zwingen uns die Erscheinungen der Substitution vollständig den Werth zu verändern, welchen wir bis jetzt den organischen Radicalen beigelegt haben?

6) Ist die elektrische Wirksamkeit, welche den Elementen der Verbindungen durch die elektro-chemische Theorie beigelegt wurde, nicht völlig in Widerspruch mit den Erscheinungen der Substitutionen?

Ich werde nach einander eine jede dieser Fragen einer aufmerksamen Prüfung unterwerfen und mich nur an die allgemeinen Erscheinungen und Resultate halten, ohne die technischen Details zu berühren, welche in einer anderen Abhandlung ihren Platz finden werden.

Gesetz der Substitutionen.

Es sind einige Jahre her, dass Herr Gay-Lussac in seinen Vorlesungen einen sehr einfachen Versuch erwähnte, welcher seitdem der Ausgangspunct von unendlichen Untersuchungen und Entdeckungen geworden ist. Wenn man das Wachs mit Chlor behandelt, sagte der ausgezeichnete Lehrer, so verliert es, wie ich sah, Wasserstoff und nimmt genau das gleiche Volumen an Chlor auf, welches an Wasserstoff ausgeschieden ist.

Ich unterwarf meinerseits ähnlichen Versuchen das Terpentinöl und überzeugte mich, wie es auch vor Kurzem Herr Deville gefunden hat, dass dieses sehr leicht 8 Volumina Wasserstoff verliert und dafür 8 Volumina Chlor aufnimmt, so dass die Verbindung $C_{20}\,\frac{H_{24}}{Cl_8}$ gebildet wird aus der ursprünglichen $C_{20}\,H_{32}$.

Zu gleicher Zeit untersuchte ich die Zusammensetzung einiger aussergewöhnlichen Producte, welche aus dem Alkohol entstehen, nämlich das Chloral, Chloroform, Bromoform und Jodoform, von denen ich eine genaue Analyse gegeben habe und deren Bildung ich versuchte zu erklären.

Bei Gelegenheit dieser Arbeit wurde zum ersten Male das Substitutionsgesetz aufgefunden. Aber da man damals glaubte, dass der Alkohol und gewisse andere organische Substanzen

Wasser fertig gebildet enthielten, so musste das Substitutionsgesetz, wie ich es damals vortrug, dieses Wasser eine Rolle spielen lassen, welche der Gegenstand vieler Einwürfe geworden ist. Auf diesen Punct im Detail zurückzukommen, würde für diesen Augenblick ohne Interesse sein; denn die Chemiker, welche die Wirklichkeit der Substitutionen annehmen, haben meistentheils die Ansicht verlassen, dass sich das Wasser in den Körpern wirklich befinde, welche dem Substitutionsgesetz unterworfen sind*). Obgleich die Rolle, welche ich dem Wasser zugeschrieben hatte, sich mit den allgemeinen Gesetzen der Chemie vereinigen lässt, so muss man doch, da eine solche Vereinigung jetzt unnütz geworden ist, das Substitutionsgesetz auf folgenden Ausdruck beschränken:

Wenn man eine organische, wasserstoffhaltige Substanz mit Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff behandelt, so entziehen diese Körper im Allgemeinen den Wasserstoff, und für ein Aequivalent des ausgeschiedenen Wasserstoffs wird ein Aequivalent von Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff in die Verbindung aufgenommen. Ist diese Erscheinung allgemein? hat sie einen eigenthümlichen Charakter? diess sind die Fragen, welche ich jetzt untersuchen will. Ein Jeder weiss jetzt, dass man bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper gewisse Beziehungen in dem Gewichte wahrnimmt, dass es nicht hinreicht zu sagen, dass der Schwefel und der Sauerstoff auf das Zink, das Blei u. s. w. einwirkten und sich mit ihm verbänden, sondern dass man sagen muss, dass eine Gewichtsmenge des Schwefels, welche gleich 201 ist, des Sauerstoffs, welche gleich 100 ist, sich mit einer Gewichtsmenge von Zink verbinden, welche gleich 403 ist, und von Blei gleich 1294. Diese Gewichtsmengen sind die

*) Man wird überdiess bemerken, dass, als ich annahm, das Chlor zersetze dieses Wasser, trenne davon den Wasserstoff und liesse den Sauerstoff in der Verbindung, diess eine sehr logische Annahme war. Ein ganz analoger Fall wurde in dem benzoësauren Silberoxyd aufgefunden, welches durch Brom zersetzt wird, indem sich Bromsilber bildet und der Sauerstoff des Silberoxyds an die Benzoësäure geht. Wenn ich hinzugefügt hatte, dass der Sauerstoff selbst das gebundene Wasser zersetzen könnte, so liess ich mich durch die Theorie der Cämentation leiten, wo man annimmt, dass das Eisen das Kohleneisen zersetzt.

chemischen Aequivalente. Eine jede chemische Reaction findet zwischen ihnen oder ihren Multipeln statt.

Wenn man nun sagt, dass in einer organischen Verbindung ein Aequivalent Wasserstoff ausgeschieden und ersetzt werden kann durch ein Aequivalent Chlor, so spricht man nur ein Gesetz aus, welches mit dem der chemischen Aequivalente vollkommen in Einklang steht. Ein Jeder begreift, dass, wenn ein krystallisirter Körper, indem er Wasserstoff verliert und Chlor aufnimmt in solchen Verhältnissen, dass die Aequivalente nicht damit übereinstimmen, und einen gleichfalls krystallisirten Körper erzeugt, man daraus schliessen müsste, dass die Theorie der chemischen Aequivalente falsch sei. Das Substitutionsgesetz muss also mit der Theorie der Aequivalente übereinstimmen, wie diess der allgemeine Ausdruck, den man ihm gab, schon andeutet. Wenn man aber sagt, dass das Substitutionsgesetz keinen eigenthümlichen Charakter habe, dass es nichts sei als ein einzelner Fall der chemischen Theorie der Aequivalente, so ist diess nur ein Doppelsinn, oder ein unermesslicher Schritt. Dass dieser Schritt übersprungen war, als das Substitutionsgesetz ausgesprochen wurde, dass nichts die Ursache davon, es einem theoretischen Princip anzureihen, vorhersehen liesse, begreife ich leicht. Auch nimmt unter den Einwürfen der deutschen Chemiker gegen das Substitutionsgesetz, dieser immer den ersten Rang ein.

Die Gelehrten, welche seit einigen Jahren auf diese Weise die Sache betrachteten, hatten ohne Zweifel Recht, aber sie mussten überrascht sein, zu sehen, wie so viele geschickte Männer sich ihnen darin widersetzten, einen speciellen Charakter darin zu erblicken.

Ich für meinen Theil glaubte schon vor 5 Jahren zu dem Gesetz der Substitutionen gekommen zu sein und zu dessen ausserordentlicher Wichtigkeit; damals vertheidigte ich es allein. Man darf nicht erwarten, dass ich meine Meinung ändern konnte, als der ausgezeichnetste Chemiker von England, Herr Graham, sie ohne Bedenken annahm, als Herr Liebig, nachdem er sie auf das Lebhafteste geprüft hatte, sie gleichfalls annahm und sie nun als eine ausgemachte Sache in der Wissenschaft betrachtet, als so viele Arbeiten, häufig unternommen, um als Beweis gegen die Theorie zu dienen, nur dazu gelangten, ihr

eine vollständige Bestätigung zu verleihen, als man endlich, weit davon entfernt, in dem Substitutionsgesetz eine einzelne Thatsache eines Versuches zu erblicken, dahin gelangte, seine Ursachen ergründen zu können.

Wenn man, wie Herr Pelouze, in den Erscheinungen der Substitution nichts als einen einzelnen Fall der Aequivalenten-Theorie erblickt, so werden zwei längst bekannte Thatsachen für eine Neuigkeit ausgegeben, nämlich, dass die Einwirkung zweier Körper auf einander nicht immer eine Substitution zur Folge habe, und zweitens, dass, wenn dieselbe zu Stande käme, sie in den Aequivalenten stattfände. Diess hindert nicht, dass die Erscheinung der Substitutionen einen speciellen Charakter besitze und einen einzelnen Fall in der chemischen Wirkung ausmache, dass sie durchaus von allen andern unterschieden werden muss.

Um sich zu überzeugen, dass die Erscheinungen der Substitutionen nicht allgemein sind, hat man nur nöthig meine Abhandlung über die Chloressigsäure zu lesen. Man sieht darin, dass ausser der Chloressigsäure sich Oxalsäure und Kohlensäure entwickelt, deren Entstehung wenigstens für den Moment nicht nach dem Substitutionsgesetz erklärt werden kann. Noch besser genügt es, einen Augenblick bei meiner Arbeit über den Indigo zu verweilen: man sieht darin, dass der weisse Indigo unter dem Einfluss des Sauerstoffs ein Aequivalent Wasserstoff verliert, ohne etwas dafür aufzunehmen. Es findet also keine Substitution statt*). Später haben die Herren Liebig u. Wöhler in ihrer schönen Arbeit über die Harnsäure ganz ähnliche

*) Die Untersuchung des Herrn Dumas, welche den Indigo betrifft und welche derselbe nicht allein hier als eine grosse Stütze seiner Ansichten betrachtet, ist mit einigen Fehlern behaftet, deren hauptsächlichster darin besteht, dass er die Zusammensetzung des reinen Indigblau's falsch erkannt hat. Nach den Untersuchungen von Erdmann und mir über die Zusammensetzung dieses merkwürdigen Körpers dürfen wir keinen Augenblick in Zweifel sein, dass Herr Dumas 2 pCt. Kohlenstoff darin übersehen hat, ein Fehler, welcher aus der Untersuchungs-Methode der französischen Gelehrten sich erklärt und welcher nur durch gewisse Vorsichtsmaassregeln umgangen werden kann. In Erdmann's Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf den Indigo wird man die Beweise dieser Behauptung finden. R. F. Md.

Thatsachen beobachtet. Ganz neuerlich hat Herr Kane dergleichen bei den Farbstoffen des Lakmus aufgefunden.

So ist also die Erscheinung der Substitutionen nicht allgemein, vielmehr ist gerade diess einer ihrer wesentlichsten Charaktere, wie man sogleich sehen wird.

Nicht allein fehlt ihr die Allgemeinheit, da ein Körper unter dem Einfluss des Sauerstoffs Wasserstoff verlieren kann, ohne etwas anderes aufzunehmen, sondern auch aus dem entgegengesetzten Grunde. Das ölbildende Gas z. B. kann, indem es 4 Aequivalente Wasserstoff verliert, wie ein Jeder weiss, dafür 6 Aequivalente Chlor aufnehmen. Jemand, der nicht alle Mittelstufen dieser Reaction untersucht hat, wie es Herr Regnault gethan, würde, indem er den ersten und den letzten Körper dieser Reaction betrachtet, mit Unrecht darin eine Anwendung des Substitutionsgesetzes finden.

In diesem Augenblick wird diess ohne Mühe erklärt, indem man sagt, wenn der weisse Indigo Wasserstoff verliert, ohne dafür etwas aufzunehmen, so geht er in einen neuen Molecular-Typus über; wenn man weiss, dass das ölbildende Gas einen Chlorkohlenstoff erzeugen kann, welcher demselben Typus angehört, und, durch eine neue Aufnahme von Chlor, einen neuen Chlorkohlenstoff von verschiedenem Typus. Das Substitutionsgesetz findet also Anwendung, wenn die Körper ihren Ausgangs-Typus beibehalten, im entgegengesetzten Falle bemerken wir es nicht. Aus diesem Grunde dient es dazu zu unterscheiden, welche Körper ihren Molecular-Typus beibehalten können, und welche ihn verlieren. Es ist aber nicht nöthig auf diese Erklärung zurückzukommen, wenn man nicht, wie ich jetzt, den Wunsch hat, so deutlich wie möglich zu sein, um die Nothwendigkeit darzuthun, das Substitutionsgesetz von andern chemischen Reactionen zu trennen. Dasselbe spricht aus, dass in einem organischen Körper 1, 2, 3 Aequivalente Wasserstoff ausgeschieden werden können, welche durch 1, 2, 3 Aequivalente Chlor, Jod, Brom, Sauerstoff ersetzt werden. Es sagt zu gleicher Zeit, dass aus diesen Substitutionen Körper entstehen werden, deren Eigenschaften man in den meisten Fällen wird voraussehen können. Es zeigt an, dass diese Reactionen die sind, welchen die Körper am leichtesten unterworfen werden,

welche sie am häufigsten erleiden, indem sie dabei am wenigsten verändert werden.

Bevor das Gesetz ausgesprochen war, würde Niemand vorhersehen können, wie ein wasserstoffhaltiger Körper sich unter dem Einfluss von Chlor und Sauerstoff verhalten würde. Jetzt weiss es Jedermann und ein jeder Chemiker führt in wenigen Tagen mit Hülfe dieses Führers Arbeiten aus, welche sonst Jahre erfordert haben würden, ehe man es verstand, sich desselben zu bedienen.

Man frage die Theorie der Aequivalente, was geschehen wird, wenn man den Aether der Einwirkung des Chlors unterwirft: sie wird antworten, dass sie nichts davon weiss, oder vielmehr, was auf dasselbe hinauskommt, sie wird Hunderte von möglichen Fällen anführen, unter welchen man wählen kann. Der Aether kann nach und nach seine 5 Aequivalente Wasserstoff verlieren, ohne etwas dafür aufzunehmen; daraus entstehen 5 neue Körper.

Er kann 1, 2, 3, 4, 5 oder noch mehr Aequivalente Chlor aufnehmen, ohne etwas zu verlieren, und daraus entstehen, wenn man will, 10, 20, 30 neue Körper.

Er kann, indem er 1 oder 2 oder 3 Aequivalente Wasserstoff verliert, Chlor absorbiren in mehr oder weniger zahlreichen Aequivalenten, und bei dieser dritten Hypothese würde die Zahl der Verbindungen unermesslich gross sein können. Endlich würde man auf Verschiedenheiten von unendlich vielen Verbindungen kommen, wenn man hinzufügt, dass auch der Sauerstoff des Aethers ausgeschieden werden könnte, sei es nun im freien Zustande, oder als Wasser, oder als Kohlensäure. So kündigt die Theorie der Aequivalente eine unendliche Anzahl von Verbindungen an, sie ist befriedigt, wenn die Substanzen, welche der Aether verliert und aufnimmt, nur in dem Verhältniss der Aequivalente stehen.

Diess ist nicht der Fall mit der Substitutionstheorie. Sie behauptet, dass, wenn der Aether Wasserstoff verliert, er dafür Chlor aufnehmen muss. Es giebt nur 5 mögliche Fälle, welche man auf das Entschiedenste voraussehen kann:

C_4	C_4	C_4	C_4	C_4	C_4
H_5	$H_4\,Cl.$	$H_3\,Cl_2$	$H_2\,Cl_3$	$H\,Cl_4$	Cl_5
O	O	O	O	O	O.

Unter diesen sind 3 schon bekannt, und man läuft wenig Gefahr, wenn man die Entdeckung der beiden andern als wahrscheinlich ansieht.

Das Substitutionsgesetz sieht also in diesen 5 Verbindungen die *allernächsten* und die *allernothwendigsten* Veränderungen des Aethers. Die Theorie der Aequivalente sieht darin einige Veränderungen, welche mehr oder weniger *möglich* sind. Die eine derselben sagt, diese 5 Körper müssen gebildet werden und zwar zuerst mit grosser Leichtigkeit und in grosser Menge. Die andere sagt, dieselben können gebildet werden und zwar zugleich mit vielen andern.

Handelt es sich um die Essigsäure, so würde die Aequivalenten-Theorie eine grosse Menge von möglichen Verbindungen voraussehen lassen, so dass man bei der Untersuchung eines jeden Führers ermangelte. Das Substitutionsgesetz, viel genauer, kündigt an, dass die Essigsäure, indem sie 1, 2, 3 Aequivalente Wasserstoff verliert, auch 1, 2, 3 Aequivalente Chlor aufnimmt und auf diese Weise 3 Verbindungen erzeugen kann. Eine derselben ist die wirkliche Chloressigsäure.

Unter einer Menge von möglichen Reactionen, welche die Aequivalenten-Theorie gleichfalls voraussieht, weiss die Substitutions-Theorie mit Sicherheit die herauszufinden, welche wirklich zu Stande kommen werden. Sie sieht sie voraus, sie sagt sie voraus und bis jetzt hat sie noch niemals getäuscht.

Wie würde man ohne sie 4 oder 5 gemischte Producte trennen können, welche sich so wenig von einander unterscheiden und die man bei kürzlich untersuchten Reactionen erhalten hat? Wie würde man sich überzeugt haben, dass man den Punct der Einwirkung noch nicht erreicht hat, welchen man hervorbringen will, wenn die Formeln, welche sich mit dem Substitutionsgesetz nicht vereinigen lassen, dem Beobachter nicht zum Merkmale dienten? Man erlaube mir eine Vergleichung aus dem gewöhnlichen Leben. Denken wir uns einen Menschen, welcher Schach spielen sieht, ohne die geringste Kenntniss von diesem Spiele zu haben, er wird bald bemerken, dass man die Figuren nach bestimmten Regeln des Spieles gebrauchen muss. In der Chemie sind die Aequivalente unsere Figuren, das Gesetz der Substitutionen ist eine von den Regeln, welche ihren Schritt beherrschen. Und eben so wie bei dem schrägen Schritt

des Bauern nothwendig ein Bauer den andern ersetzen muss, so ist es auch bei den Erscheinungen der Substitution, es muss ein Element das andere ersetzen. Diess hindert nicht, dass der Bauer vorwärts geht, ohne dass er etwas nimmt; eben so hindert das Substitutionsgesetz nicht, dass ein Element auf einen Körper einwirkt, ohne etwas daraus zu vertreiben oder darin zu ersetzen. Wie kann man glauben, dass die Kenntniss der Regeln, welche das Spiel des Schachspielers beherrschen, unnütz sei, um die Züge zu erklären, welche sich darbieten, um die vorhersehen zu lassen, welche sich aus der verschiedenen Stellung und den verschiedenen Umständen ergeben werden?

Es sind diess die Vorausblicke, welche immer durch das Experiment gerechtfertigt werden und welche das Gesetz der Substitutionen charakterisiren. Wenn sich dasselbe an die Theorie der Aequivalente anschliesst, so geschieht diess nur, weil eine jede chemische Erscheinung dem Gesetz der Aequivalente folgt, und weil die Thatsachen der Substitution chemische Erscheinungen sind. Eine jede *mögliche* Thatsache in der Chemie schliesst sich an die Aequivalente an, und eine jede Thatsache, welche *wahr* ist, muss auch *möglich* sein, und eben so, wie das Wahre das Mögliche in sich schliesst, schliesst auch die Theorie der Aequivalente das Gesetz der Substitutionen ein.

Bis jetzt habe ich so gesprochen, als wenn das Gesetz der Substitutionen sich nur auf die Ersetzung des Wasserstoffs bezöge, welche in der That die ersten Beispiele davon lieferte. Aber die Chemiker wissen, dass in einer organischen Substanz nicht allein der Wasserstoff, sondern auch der Sauerstoff und der Stickstoff ersetzt werden können, wie zahlreiche Beispiele beweisen. Man kann sogar wirkliche Substitutionen auf den Kohlenstoff anwenden, was hinreichend beweist, wie künstlich die Classificationen der organischen Substanzen sind, welche allein auf die Unabänderlichkeit der Aequivalente des Kohlenstoffs aller Verbindungen derselben Familie gegründet sind.

In einer organischen Verbindung können also alle Elemente nach einander ausgeschieden und ersetzt werden. Diejenigen, welche am allerleichtesten verschwinden, abgesehen von gewissen Bedingungen der Stabilität, welche man in diesem Augenblick noch nicht vorhersehen kann, sind diejenigen, deren

Verwandtschaft zu einander am meisten Energie besitzt. Deshalb ist es so leicht, den Wasserstoff auszutreiben und zu ersetzen, deshalb leistet der Kohlenstoff so viel Widerstand, denn wir kennen wenig Körper, welche auf den Kohlenstoff einwirken, ohne es zugleich auf den Wasserstoff zu thun. Ich füge endlich noch hinzu, dass das Gesetz der Substitutionen nicht allein erlaubt, das Verschwinden gewisser oder aller Elemente eines organischen Körpers vorauszusehen und ihre Ersetzung durch neue Elemente, sondern auch eine ähnliche Einwirkung gewisser zusammengesetzter Körper. So können das Cyan, das Kohlenoxydgas, die schweflichte Säure, das Stickstoffoxyd, die salpetrige Säure, das Amidogen und mehrere andere zusammengesetzte Körper ganz auf dieselbe Weise wie Elemente wirken und den Wasserstoff ersetzen, während sie neue Verbindungen erzeugen.

Das Substitutionsgesetz ist also eine unerschöpfliche Quelle von neuen Entdeckungen. Es leitet die Hand des Chemikers, welcher sich ihm anvertraut, es vernichtet seine Fehler, indem es ihm die Ursache derselben zeigt, und unter einer Masse von möglichen, aber unsicheren Reactionen, bezeichnet es ihm einige, welche die nächsten, die leichtesten und interessantesten sind.

Diese Zukunft, so reich an erreichbaren Thatsachen, so voll von zugänglichen Entdeckungen, welche das Substitutionsgesetz den Augen des Chemikers entfaltet, rechtfertigt einen Ausspruch meines Freundes Ampère. Als ich mit ihm von diesem Gesetze sprach, wollte auch er zuerst es verwechseln mit den gewöhnlichen Reactionen der Aequivalente; als ich aber die noch unvollkommenen Gesichtspuncte ihm entwickelte und er versuchte dieselben festzustellen, rief er aus: „ach, mein Freund! wie beklage ich Sie, Sie finden eine Arbeit für Ihr ganzes Leben".

Diese Voraussagung würde sich bestätigen, wenn nicht so viele ausgezeichnete Männer, indem sie sich diesem Gesetze anschlossen, ihm einen Aufschwung gegeben hätten, welcher meinen Theil an der Arbeit weniger nothwendig machte.

Chemische Typen.

Für sich selbst betrachtet, bietet das Substitutionsgesetz eine hinreichende praktische Wichtigkeit dar, um die Nothwen-

digkeit zu rechtfertigen, die allgemeinsten Erscheinungen in der Chemie zu unterscheiden. Diese Unterscheidung wird indessen noch anderweitig nothwendig, wenn man der Art von Instinct folgt, welche uns zwingt, ein Naturgesetz zu betrachten, welches sich an die geheimnissvollsten und wichtigsten Erscheinungen der Wissenschaft anschliesst. Ich will von der Existenz der *chemischen Typen* sprechen, welche fähig sind, ohne zerstört zu werden, die eigenthümlichsten Umänderungen zu erleiden, und deren einzelne Elemente nach einander verschwinden können und durch andere ersetzt werden. Ich will sprechen von diesen *organischen Typen*, deren Annahme in dem Reich der organischen Chemie mir für künftig unvermeidlich erschien in Folge der besten Untersuchungen, welche durch das Substitutionsgesetz hervorgerufen worden waren.

So betrachte ich die Essigsäure, welche sich in Chloressigsäure umwandeln kann, ohne etwas von ihrer Sättigungscapacität zu verlieren, und die Chloressigsäure, in der der Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, als zu einem und demselben Typus oder demselben Geschlechte gehörig. Als ich vor 5 Jahren die Analogie des Jodoforms, Bromoforms und Chloroforms mit der wasserfreien Ameisensäure aufstellte, wenn ich hinzufügte, dass das Jod, das Brom, das Chlor, der Sauerstoff ersetzt werden könnten durch elektro-negative Elemente, den Schwefel, den Phosphor und das Arsenik, so hatte Niemand die geringste Schwierigkeit dagegen erhoben; diese Reihe von Formeln hat in der Wissenschaft ohne das geringste Hinderniss Eingang gefunden. Nur indem die Entwickelung der Wissenschaft dahin gelangte, zu behaupten, der Wasserstoff und das Chlor könnten sich gegenseitig in einer Verbindung ersetzen, lehnten sich Einige in ihrer Ueberzeugung dagegen auf. Wir sind daher dahin gekommen zu prüfen, was man unter einem *organischen Typus* verstehen muss, und diesen Punct näher zu beleuchten. Z. B. kann man, da das Jod, das Brom, das Chlor, der Sauerstoff durch einander ersetzt werden können, ohne dass der Typus der Verbindung dadurch vernichtet würde, dem Wasserstoff diese Fähigkeit absprechen? oder mit anderen Worten, kann man, da das Jodoform, das Bromoform, das Chloroform, das Oxyform Arten derselben Gattung sind, diesen gleichen Charakter dem Hydroform, nämlich dem Gase der essigsauren Salze, ver-

sagen, da dieses Wasserstoff und nicht mehr einen elektro-negativen Körper einschliesst?

Bevor ich meine Meinung ausspreche, welche übrigens bekannt ist, ist es nothwendig, 3 Puncte zu unterscheiden, welche Schwierigkeit machen: diess ist die Definition der chemischen Typen, die der Fundamental-Eigenschaften, und der Austausch der Rolle des Wasserstoffs und des Chlors in den Körpern.

Seit langer Zeit schon von der Nothwendigkeit überzeugt, eine gute und natürliche Classification der organischen Körper aufzustellen, habe ich die Grundlagen ihrer wesentlichen Eigenschaften aufgesucht. Die Entdeckung der Chloressigsäure war für mich eine Gelegenheit, eine Ansicht dieser Art aufzustellen. Die Essigsäure und die Chloressigsäure als entschiedene Verbindungen stellen zwei Arten dar, welche ich in eine und dieselbe Classe gebracht habe, indem sie gleiche Formeln und gleiche Fundamental-Eigenschaften besitzen. Ich will eben so in eine Classe alle Verbindungen bringen, welche bei gleicher Formel auch ähnliche chemische Eigenschaften zeigen.

Das Chloroform, Bromoform und Jodoform bilden eine Classe dieser Art.

Das ölbildende Gas und die daraus abgeleiteten chlorhaltigen Producte stellen ebenfalls eine dar. Die Essigsäure und die Chloressigsäure bilden eine dritte, und so fort.

Ich ordne also in eine Classe, oder was auf dasselbe hinauskommt, ich betrachte als zu demselben chemischen Typus gehörig *die Körper, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten einschliessen, in denen diese auf dieselbe Art und Weise vereinigt sind, und welche dieselben chemischen Fundamentaleigenschaften besitzen.*

Die Erklärung der chemischen Typen schliesst also die der Eigenschaften ein, welche ich fundamental nenne. Woran aber erkennt man eine Fundamental-Eigenschaft? Diess ist eine Frage, welche leicht zu beantworten ist, durch Beispiele, welche triftig erscheinen werden.

Wenn man Chloressigsäure mit einem Alkali kocht, so wird sie gänzlich zerstört, indem sich Kohlensäure bildet und Chloroform. Wenn man, wie ich es thue, Essigsäure und Chloressigsäure in eine Classe bringt, so ist man gezwungen daraus zu schliessen, dass sich die Essigsäure, wenn man sie mit Al-

kalien behandelt, gleichfalls in Kohlensäure umwandeln wird und in einen Kohlenwasserstoff, welcher dem Chloroform entspricht, nämlich das Sumpfgas; dieses ist auch genau das Resultat des Versuchs.

Aber, sagen die Herren Pelouze und Millon, diese Aehnlichkeiten sind nur zufällig. Wenn Essigsäure mit Baryterde erhitzt wird, so bestimmt der Baryt die Bildung der Kohlensäure, und diese wird der Essigsäure in dem Maasse entzogen, als sie dieselbe liefern kann.

Nehmen wir für den Augenblick diesen ersten Punct an, weshalb wird der Ueberrest der Elemente der Essigsäure Sumpfgas und keinen andern Körper bilden? Es giebt 4 Gleichungen, welche bei der niedrigen Temperatur, in der diese Reaction vor sich geht, alle gleich zulässig sind. Wenn die Essigsäure immer Kohlensäure liefert, so kann sie ausserdem noch geben

1. Kohlenstoff und Wasserstoff $C_2\ H_8$
2. Methylen und Wasserstoff $C_2\ H_4 + H_4$
3. ölbildendes Gas und Wasserstoff $2C\ H_2 + H_4$
4. Sumpfgas $C_2\ H_8$.

Wenn man die allgemeinen Kräfte der Chemie nicht um Rath fragt, so stellen sich wenigstens 4 Annahmen dar, unter denen zu wählen man keinen Grund hat. Es sind diess die möglichen Reactionen. Wenn man die Betrachtung der Typen mit hineinzieht, so wird man unter diesen 4 möglichen Reactionen die nothwendige herausfinden, nämlich die, welche 4 Volumina Kohlenwasserstoff erzeugt, der dem Chloroform entspricht.

Es genügt nicht die Zersetzung der Essigsäure durch die Alkalien zu erklären, wenn man sagt, dass diese die Bildung von so viel Kohlensäure bestimmen als sich eben bilden kann, man muss auch Rechenschaft geben von der Entstehung des Sumpfgases. Wenn man aber 4 Gleichungen hat, welche in gleichem Maasse möglich sind, wie soll man da nun wählen? Man sieht leicht, die Kenntniss der organischen Typen stösst auf dieselbe Schwierigkeit, wie das Gesetz der Substitutionen. Man verweist die Typen auf die allgemeinen chemischen Kräfte, wie man die Substitutionen zu den Aequivalenten verwies. Die Antwort ist dieselbe. Wenn man die allgemeinen chemischen Kräfte allein in Thätigkeit setzt, so ist die Zerlegung der Essigsäure in Kohlensäure und in Sumpfgas eine mögliche That-

sache. Wenn man von der Analogie ausgeht, welche zwischen Essigsäure und Chloressigsäure besteht, so wird diese Thatsache zu einer nothwendigen. Im ersten Falle würde man vollständig begriffen haben, wenn sich Kohle absetzte, oder Methylen oder ölbildendes Gas sich entwickelte. In dem zweiten ist es nothwendig, dass sich Sumpfgas erzeugt. Es ist indessen klar, dass die Entstehung der Kohlensäure und des Sumpfgases durch die Zersetzung der Essigsäure mittelst der Alkalien eine Thatsache ist, welche den allgemeinen Ideen in der Chemie nicht widerspricht, welches sich erklärt durch die allgemeinen Verwandtschaften, welche sich hier darbieten. Diess brauchte nicht besonders nachgewiesen zu werden; eine bestehende Thatsache ist auch jedesmal möglich.

Von den allgemeinen Gesichtspuncten der Chemie aus betrachtet, *konnte* das Sumpfgas sich bilden, von denen der organischen Typen *musste* es sich bilden.

Wir wollen jetzt weiter gehen: nehmen wir an, das Sumpfgas wäre der Einwirkung des Chlors unterworfen, so werden sich sehr viele und verschiedene Reactionen bilden können, wenn man nur die allgemeinen Gesetze der Chemie befragt. Von dem Gesichtspuncte der Typen aus betrachtet, wenn das Sumpfgas dem Chloroform, dem Methyläther entspricht, muss der Kohlenwasserstoff folgende Reihe liefern:

$C_2\ H_8$

$\left.\begin{matrix} C_2\ H_6 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoffsaures Methylen

$\left.\begin{matrix} C_2\ H_4 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$ dasselbe, gechlort

$\left.\begin{matrix} C_2\ H_2 \\ Cl_6 \end{matrix}\right\}$ Chloroform

$C_2\ Cl_8$ Chlorkohlenstoff.

Man weiss aus den Versuchen, welche ich der Academie vor Kurzem mitgetheilt habe, dass das Sumpfgas der essigsauren Salze sich unter dem Einfluss des Chlors in Chlorkohlenstoff umwandelt $C_2\ Cl_8$, wie die Theorie der Typen es als nothwendig vorausgesehen hat. Ich füge hinzu, dass, bevor der Chlorkohlenstoff zu Stande kommt, sich erst Chloroform bildet. Wenn aber das Sumpfgas dem Chloroform vollständig entspricht, eben so wie die Essigsäure der Chloressigsäure, so

muss auch das Sumpfgas in Chloroform eben so nothwendig umgewandelt werden, wie die Essigsäure selbst in das Sumpfgas. Wenn diese nothwendigen Thatsachen durch den Versuch als wahr erwiesen wurden, und man kommt nun erst darauf, dieselben als möglich zu erweisen, da sie nicht in Disharmonie mit den allgemeinen Gesetzen der Chemie stehen, so behaupte ich, dass man nicht die Schwierigkeit überwunden hat. In einem solchen Falle musste man zeigen, wie die allgemeine Theorie gestattet vorauszusehen, dass die Essigsäure Sumpfgas geben muss, und dass dieses Sumpfgas wiederum Chloroform bilden muss.

Weit entfernt zu glauben, dass ich bei der Aufstellung von Classen, um die Essigsäure und die Chloressigsäure, das Sumpfgas und das Chloroform zu vereinigen, zu weit gegangen sei, hatte ich mich im Gegentheil zu sehr beschränkt.

Ich beharre indessen bei meiner Meinung, dass es gestattet sei, *die Körper in eine Classe zu setzen, welche dieselbe Anzahl von Aequivalenten einschliessen, diese auf gleiche Weise vereinigt haben und ausserdem dieselben chemischen Fundamentaleigenschaften besitzen.*

In dieser Discussion über die Charaktere der chemischen Typen und über die wirkliche Annahme der Fundamentaleigenschaften der Körper, habe ich nichts gesagt über die identische Rolle, welche man in den verschiedenen Verbindungen dem Chlor und dem Wasserstoff zuschreibt.

Es war diess jedoch, wie man leicht voraussehen konnte, ein Punct, auf den Herr Berzelius vorzüglich seine Aufmerksamkeit richtete und den er namentlich bekämpfte, indem er alle meine Formeln veränderte und sie durch neue ersetzte. Bis jetzt habe ich noch nichts darauf geantwortet. In der That kann ich nichts hinzufügen zu folgender Note, welche mir Herr Liebig zur Veröffentlichung in seinem Namen mitgetheilt hat: „Im Interesse der Wissenschaft, sagt Herr Liebig, muss ich erklären, dass ich die Meinungen von Berzelius nicht theile; denn sie beruhen auf einer Masse von Annahmen, welche nicht bewiesen sind. Man hat in der Mineral-Chemie die eigenthümliche Erscheinung, dass das Mangan in der Uebermangansäure durch Chlor ersetzt werden kann, ohne dass dadurch die Form der Salze geändert würde. Man kann indessen kaum 2 Kör-

per finden, zwischen denen eine so grosse Unähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften existirte, als zwischen dem Chlor und dem Mangan. Eine Erfahrung dieser Art kann nicht mehr weiter untersucht werden, man muss der Thatsache ihren ganzen Werth lassen und sagen: das Chlor und das Mangan können sich gegenseitig ersetzen, ohne dass die Natur der Verbindung dadurch geändert würde. Ich sehe nicht ein, weshalb diese Art sich zu verhalten als unmöglich bei andern Körpern betrachtet werden soll, z. B. bei dem Chlor und dem Wasserstoff."

„Die Deutung der Erscheinungen, welche Herr Dumas vorgeschlagen hat, scheint mir den Schlüssel abzugeben für die meisten Thatsachen der organischen Chemie. Ohne zu läugnen, dass die Körper sich in grosser Anzahl von Verbindungen nach der elektrischen Ordnung ersetzen, so glaube ich doch, dass man aus der Art und Weise, wie sie sich in den organischen Verbindungen verhalten, den Schluss ziehen muss, dass eine gegenseitige Substitution der einfachen oder zusammengesetzten Körper ganz nach Art der isomorphen Substanzen betrachtet werden muss, als ein wirkliches Naturgesetz. Diese Substitution kann stattfinden zwischen Körpern, welche weder dieselbe Form, noch eine analoge Zusammensetzung haben; sie hängt ausschliesslich von der chemischen Kraft ab, welche wir mit dem Namen der Verwandtschaft bezeichnen." Diese Meinungen sind in der That vollständig mit denen übereinstimmend, welche ich selbst ausgesprochen hatte, als ich das Princip der Substitutionen mit dem des Isomorphismus verglich und die Körper desselben chemischen Typus mit den isomorphen Substanzen selbst.

Ich will nicht sagen, dass die Körper desselben chemischen Typus immer dieselbe Form darbieten müssen; es ist sehr wahrscheinlich, dass diess nicht der Fall ist, aber bis jetzt fehlen darüber noch die Beobachtungen.

Mechanische Typen.

Nachdem ich auf hinreichende Weise meiner Ueberzeugung nach die Existenz gewisser chemischer Typen festgestellt hatte, versuchte ich die allgemeine Anwendung dieser Theorie der Typen auf alle bekannten, durch die Substitution gebildeten Reihen,

und ich nahm dieses System von Ansichten zur Grundlage meines Vortrages in der *École de Médecine* im verflossenen Jahre.

Aber immer getreu dem experimentellen Gange und niemals geneigt, mich von demselben zu entfernen, fragte ich mich, ob man wohl Körper mit derselben Formel und durch Substitution gebildet, aber mit den augenscheinlichsten verschiedenen chemischen Eigenschaften begabt, in eine Classe neben einander stellen dürfe.

Ich sagte, die durch Substitution gebildeten Körper theilen sich in zwei Kategorien: die einen gehören evident zu derselben Gattung, zu demselben chemischen Typus, die andern gehören nicht dazu. Welche Stelle ist dieser Classe von Körpern anzuweisen? Die Antwort blieb nicht lange aus und sie verleiht dem Substitutionsgesetz einen Grad von Allgemeinheit und Wichtigkeit, welchen ich hier nicht zu entwickeln brauche, dessen Andeutung aber mir die Ideenfolge vorschreibt. Die bewundernswürdige Arbeit des Herrn Regnault hat in der That der Substitutionstheorie eine ganz unerwartete Entwickelung verliehen. Nichts ist natürlicher, als Körper in ein und dieselbe Classe zu stellen, welche so verwandt mit einander sind, wie die Essigsäure und die Chloressigsäure; aber man muss sehr gute Gründe haben, wenn man annehmen will, dass eine wirkliche Analogie besteht zwischen folgenden Substanzen:

Sumpfgas	$C_2H_2H_6$
Methylenäther	$C_2O\,H_6$
Ameisensäure	$C_2H_2O_3$
Chloroform	$C_2H_2Cl_6$
Bromoform	$C_2H_2Br_6$
Jodoform	$C_2H_2J_6$
Methylenäther, gechlort	$C_2OH_4 \left\{ Cl_2 \right\}$
Methylenäther, zweifach gechlort	$C_2OH_2 \left\{ Cl_4 \right\}$
Methylenäther, dreifach gechlort	C_2OCl_6
Chlorwasserstoff-Methylen	$C_2Cl_2H_6$
Dasselbe gechlort	$C_2Cl_2H_4 \left\{ Cl_2 \right\}$

— zweifach gechlort $C_2Cl_2H_2\}Cl_4\}$

Der Chlorkohlenstoff $C_2Cl_2Cl_6$.

Unter diesen Körpern, welchen man ohne die geringste Gezwungenheit noch die Blausäure und das Ammoniak anreihen könnte, findet man Basen, Säuren, neutrale Körper, also nach den gewöhnlichen Vorstellungen solche, die am allerwenigsten zusammen gehören.

Herr Regnault nimmt an und will es beweisen, dass alle in dieser Reihe aufgestellten und, um chemisch zu reden, so verschiedenartigen Körper, und dass alle diejenigen, die sich in analoge Reihen zusammenfassen lassen, das gemeinschaftliche haben, dass sie einem und demselben *mechanischen* Systeme angehören. Ich wiederhole, dass ich hier nicht Ansichten auseinandersetzen will, welche ihre Erfinder später selbst auseinandersetzen wird. Aber ich musste zeigen, worin sich diese Ansichten von denen unterscheiden, welche ihnen vorangegangen waren, und wie sie das zu vervollständigen scheinen, was man in diesem Augenblick die allgemeine Theorie der Substitutionen nennt. Uebrigens ist es leicht, diese Ideen auf die klarste Weise durch folgende drei Propositionen auszudrücken.

1) Die Erfahrung beweist, dass ein Körper eins seiner Elemente verlieren und an die Stelle desselben, Aequivalent für Aequivalent, einen andern aufnehmen kann.

2) Wenn sich ein Körper in der Art verändert, so kann man annehmen, dass sein Molecül dabei unverändert geblieben ist, indem es eine Gruppe, ein System bildet, in welchem ganz einfach ein Element die Stelle des andern eingenommen hat.

Nach dieser ganz mechanischen Ansicht, welche Herr Regnault verfolgt, gehören alle die durch Substitution gebildeten Körper zu derselben Gruppirung und reihen sich demselben Molecülar-Typus an. In meinen Augen bilden sie eine *natürliche Familie*.

3) Unter den durch Substitution gebildeten Körpern haben wir eine grosse Anzahl, welche ganz evident dieselben chemischen Charaktere beibehalten, indem sie die Rolle einer Säure oder einer Basis auf dieselbe Weise fortspielen und in demselben Maasse als vor der Modification, welche sie erlitten haben.

Diess sind die Körper, welche ich betrachte als zu dem-

selben chemischen Typus gehörend, oder welche, um in der Sprache der Naturgeschichte zu reden, eine und dieselbe Gattung ausmachen. Auf diese Art erklärt sich das Substitutionsgesetz und auf diese Art giebt man sich Rechenschaft von den Umständen, unter welchen man es nicht wahrnimmt.

Jedesmal, wenn sich ein Körper verändert, ohne aus seinem Molecülar-Typus herauszutreten, so verändert er sich nach den Regeln des Substitutionsgesetzes. Jedesmal, wenn ein Körper bei seiner Veränderung in einen andern Molecülar-Typus übergeht, so wird das Substitutionsgesetz bei dieser Reaction nicht mehr beobachtet. Das Indigblau ist ein Körper von anderem Typus als das Indigweiss, das Kohlenstoffperchlorid ein anderer als das ölbildende Gas, das Aldehyd hat den Typus des Alkohols verlassen, die wasserhaltige Essigsäure gehört nicht zu dem Typus des Aldehyds.

Die Academie wird bemerken, wie in dieser langen Reihe von Untersuchungen, welche eine Arbeit von 6 Jahren erfordert haben und die Mitwirkung der geschicktesten französischen Chemiker, man sich nur durch die Macht der Erfahrung von einem dunklen Puncte der Wissenschaft zu den allgemeinsten Vorstellungen der Naturphilosophie erhoben hat.

Ich nehme daher an, dass bei allen Substitutionen, welche ein zusammengesetztes Molecül erleiden kann, selbst wenn alle seine Elemente nach und nach durch andere ersetzt worden sind, so lange das Molecül unverändert bleibt, deren neue Körper immer zu derselben *natürlichen Familie* gehören. Wenn ein Körper durch Substitution in einen andern umgewandelt wird, welcher dasselbe chemische Verhalten zeigt, so gehören beide Körper zu derselben chemischen Gattung.

Der Alkohol, das Essigsäurehydrat, die Chloressigsäure gehören zu derselben natürlichen Familie, die Essigsäure und die Chloressigsäure zu derselben chemischen Gattung.

Dieses sind die Grundlagen für die Classification der organischen Substanzen, welche ich bald Gelegenheit haben werde, der Academie vollständig zu entwickeln. Bevor ich weiter gehe, werde ich die Arbeiten der Chemiker bezeichnen, welche die Wissenschaft nach dem Puncte geleitet haben, der uns in diesem Augenblick beschäftigt.

Nicht nur nach dem Zeitpunct seiner Beobachtungen ge-

hört Herr Regnault zu den ersten in dieser Beziehung, sondern auch durch die Wichtigkeit seiner Untersuchungen und durch die seiner Vorstellungen, welche er daraus abgeleitet hat, muss dieser junge Chemiker angesehen werden als einer, der am meisten den Zustand der Wissenschaft in diesem Puncte gefördert hat.

Zu derselben Zeit haben sich noch 2 andere Chemiker, gleichfalls der Academie bekannt, Herr Persoz und Herr Laurent, mit Untersuchungen beschäftigt, welche Bezug haben auf die Substitutionstheorie. In Wahrheit schien einer derselben, Herr Persoz, sich nicht zu beschäftigen mit der Anwendung dieser Theorie, aber die Formeln, mit deren Hülfe er die Zusammensetzung mehrerer Mineralkörper darzustellen sucht, sind in vollkommener Uebereinstimmung geblieben mit den Entwickelungen, welche die Substitutionstheorie nach und nach durch die Erfahrung erlangt hat. Das von Herrn Persoz aufgestellte System von Formeln und die Ansichten, welche sie in der Mineralchemie ausdrücken, haben eine sehr glückliche Anwendung bei vielen Thatsachen, welche durch die Substitutionstheorie in der organischen Chemie entdeckt sind, gefunden.

Seinerseits hat Herr Laurent sich einer grossen Anzahl von Untersuchungen gewidmet und eine Menge von Abhandlungen bekannt gemacht, als eine Stütze von Gesetzen, durch welche er alle Substitutionserscheinungen voraussehen und erklären wollte. Da wir oben gesehen haben, dass die hauptsächlichste Schwierigkeit, welche man der Nebeneinanderstellung der Essigsäure und Chloressigsäure entgegenzusetzen vermag, in der ähnlichen Rolle liegt, welche man gezwungen ist dem Chlor und dem Wasserstoff zuzuschreiben, so ist es wichtig hier zu bemerken, dass Herr Laurent auf die Identität der Rolle des Chlors und des Wasserstoffs in den durch Substitution gebildeten Körpern schon lange vorher bestanden hatte, ehe der Versuch diess einigermaassen positiv bewies.

In diesem Augenblick kann es nicht meine Absicht sein, eine Entwickelungsgeschichte der Theorie aufzustellen, welche uns beschäftigt; erst wenn die Erfahrung nach und nach alle ihre Theile untersucht haben wird, kann man sich mit Nutzen der Discussion über die Ideen *a priori* hingeben, welche oft die Resultate derselben vorhersehen konnten.

Indem ich also jede historische Frage bei Seite setze und mich nur an Thatsachen und Erfahrungen halte, die meiner eigenen Ueberzeugung zur Grundlage dienten, mit einem Worte, indem ich nur meine persönlichen Eindrücke zu Rathe ziehe, muss ich erwähnen, dass die ersten Resultate, in welchen ich entscheidend die Elemente einer bei diesem Gegenstand stehen gebliebenen Ansicht zu erkennen glaubte, diejenigen sind, welche die organische Chemie Herrn Malaguti zu verdanken hat. Es ist bekannt, dass dieser geschickte Beobachter bemerkt hat, dass der Aether, sei er frei oder gebunden, immer 2 At. Wasserstoff verlieren und 2 At. Chlor dafür aufnehmen kann, ohne dass eine seiner wesentlichen chemischen Eigenschaften dadurch verändert würde, denn sein Sättigungsvermögen bleibt genau dasselbe. Der gechlorte Aether ist also noch immer Aether.

Meine Ueberzeugung wurde vollständig, als ich die Natur der Essigsäure erkennen konnte, als ich das Chlor allen Wasserstoff ersetzen sah, ohne dass ihre Sättigungscapacität, ohne dass ihre Eigenschaften, welche ich Fundamentaleigenschaften nenne, veränderlich geworden wären; die Chloressigsäure ist also noch immer Essigsäure. Von diesen beiden Thatsachen ausgehend, in Verbindung mit denen, welche Herr Regnault bei der Einwirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit beobachtet hat, suchte ich zu zeigen, dass in der organischen Chemie Typen existirten, welche fähig wären, sich zu verändern, ohne zerstört zu werden, hinsichtlich der Natur ihrer Elemente die sonderbarsten Umwandlungen zu erfahren.

Später hat Herr Regnault in seiner Abhandlung über die Aetherarten, welche ich schon angeführt habe, diesen Gesichtspuncten eine noch grössere Ausdehnung gegeben und die durch Substitution gebildeten Körper betrachtet als zu einem mechanischen System gehörend. Mit Vertrauen darf man die Entwickelungen erwarten, welche er diesen ersten Umrissen zu geben verspricht.

Organische Radicale.

Seit einigen Jahren hat die organische Chemie einen so häufigen Gebrauch von organischen Radicalen gemacht, dass es sonderbar erscheinen würde, hier, wenn nicht ihre Existenz,

wenigstens die Realität der Rolle, welche man sie spielen liess, in Zweifel zu setzen.

Bekanntlich versteht man unter organischen Radicalen gewisse zusammengesetzte Körper, welche sich wie einfache verhalten können und welche, wie diese und nach denselben Gesetzen, mit den verschiedenen Naturkörpern in Verbindung treten können.

Wenn man mit organischen Radicalen Körper bezeichnen will, welche dem Cyan, dem Amid, dem Kleesäure- oder Benzoësäure-Radical analog sind, so ist kein Zweifel darüber, dass es nicht in der That zusammengesetzte Körper giebt, die sich wie einfache Körper, wie ihre Analoga der Mineralchemie, das Kohlenoxyd, die schweflige Säure, das Stickoxyd und die salpetrige Säure verhalten. Wenn man aber, wie diess Herr Berzelius verlangt, unter organischen Radicalen gewisse unveränderliche Verbindungen verstehen soll, welche die Rolle von Metallen spielen, so kann die Theorie der Typen, indem sie gleichwohl ihre Mitwirkung zugiebt, ihre Beständigkeit nicht annehmen.

Das Bittermandelöl ist, um unsere Vorstellungen festzusetzen, nach der Theorie der Typen ein Type, in welchem man ein Aeq. Wasserstoff oder Amid substituiren kann, ohne dass der Type verändert wird:

$$C_{14}\,H_{12}\,O_2 \qquad C_{14}\,H_{10}\}O_2$$
$$C_{14}\,H_{10}\}O_2 \qquad S\ \}$$
$$Cl_2\ \}$$
$$C_{14}\,H_{10}\}O_2 \qquad C_{14}\,H_{10}\}O_2$$
$$C_{14}\,H_{10}\}O_2 \qquad N_2\,H_4\ \}$$
$$O\ \}$$

Wenn man auch annimmt, dass das System $C_{14}\,H_{10}\,O_2$ durch ein Element ersetzt werden könne, so betrachtet es die Theorie der Typen doch nicht als eine unveränderliche Gruppe. Sie glaubt, dass man ihm Wasserstoff entziehen und durch Chlor ersetzen, oder dass man es jeder andern Modification unterwerfen könne, ohne dass seine hauptsächlichsten Eigenschaften dadurch verändert werden.

Man gelangt, mit einem Wort, durch eine leicht vorherzusehende Reciprocität, und welche zu ihrer ganzen Entwickelung ein Detail von Formeln erfordern würde, das hier nicht gegeben werden kann, zu dem Schluss, dass eben so, wie man

in einer organischen Verbindung dem Wasserstoff schweflige Säure, welche die nämliche Rolle spielt, substituiren kann, man auch in gewissen organischen Verbindungen eine Gruppe von Molecülen, die einen zusammengesetzten Körper repräsentiren, durch einen einfachen Körper ersetzen kann. Wenn man sagt, dass die salpetrige Säure in dem Nitrobenzin den Wasserstoff ersetzt, so ist diess dasselbe, als wenn man sagt, dass in dem Aether das Aethyl durch Kalium ersetzt werden kann.

Man darf hieraus aber nicht schliessen, dass das Aethyl ein permanenter, unwandelbarer, unveränderlicher Körper ist, denn die Erfahrung zeigt das Gegentheil. Nach Allem zu vermuthen behält es, nur indem es Wasserstoff verliert und Chlor aufnimmt, seinen Charakter, eben so wie der Aether, wovon es einen Bestandtheil ausmacht, den seinigen bewahrt. Ich nehme aber an, dass es in einem gegebenen Typen gewisse zusammengesetzte Gruppen giebt, die durch einfache Körper ersetzt werden können und welche in dieser Eigenschaft den Namen von Radicalen verdienen. Sie spielen dieselbe Rolle wie das Ammonium, welches in dem Alaun z. B. das Kalium ersetzt.

Ich kann also diese Gruppen nicht als unveränderliche Körper betrachten, denn die Erfahrung hat entschieden, und jede Theorie, die absolut sich auf die Grundlage stützte, würde gegenwärtig zu weit gehen. Unter den Untersuchungen, welche am meisten dazu beigetragen haben, die Ansicht über die Rolle der organischen Radicale zu modificiren, stehen die wichtigen Beobachtungen des Herrn Laurent über das Bittermandelöl und die nicht weniger merkwürdigen des Herrn Piria über den Salicylwasserstoff oben an. Nichts hindert uns übrigens, die Bezeichnung organische Radicale für gewisse molecülare Gruppen beizubehalten, die fähig sind, elementare Körper zu ersetzen und durch sie ersetzt zu werden; aber die Gruppen lassen sich ihrerseits durch Substitution, wie die andern Körper, die sich nicht so verhalten, modificiren.

Nomenclatur.

Unter den sich uns, als unmittelbare Folge der so eben entwickelten Ansichten, darbietenden Fragen giebt es eine, welche eine besondere Aufmerksamkeit verdient; sie hat das

Princip unserer chemischen Nomenclatur und die Modificationen, die es durch das Vorschreiten der Wissenschaft erlitten hat, zum Gegenstand.

Zu der denkwürdigen Zeit, wo die französischen Academiker, unter dem Einflusse von Lavoisier's unsterblichen Entdeckungen, das Project einer Reform der alten chemischen Nomenclatur auffassten und entwickelten, stützte man sich auf den von Lavoisier selbst zur Gewissheit erhobenen Gesichtspunct, d. h. auf die Existenz der unzerlegten Körper, welche man als die materiellen Elemente von allen Körpern erkannte. Als man sah, dass mit diesen Elementen alle Naturkörper hervorgebracht werden konnten, dass beim Zusammenbringen von je zweien derselben binären Körper und bei Verbindung von diesen letzteren unter sich Salze entstanden, und dass die Salze ihrerseits wieder zu Doppelsalzen sich verbanden, so wollte man bei der Namenclatur in allen ihren Entwickelungen das philosophische Princip befolgen. Die Namen der Elemente sollten in denen der binären Verbindungen, in denen der Salze und in denen der Doppelsalze u. s. w. wieder vorkommen.

Was bei der Lavoisier'schen Chemie und bei der Nomenclatur, die davon die Folge und der Ausdruck war, in die Augen fällt, diess ist der Antagonismus der zu binären Verbindungen sich vereinigenden Elemente, es ist der Antagonismus von Säuren und von Basen, die sich zu Salzen verbinden, es ist der Antagonismus der Salze, welche die Doppelsalze bilden u. s. w. Die Chemie von Lavoisier und ihre Nomenclatur scheinen also die elektro-chemische Theorie, die nichts anders zu thun hatte, als den einen dieser antagonistischen Körper das positive Element und den andern das negative Element zu nennen, vorhergesehen und vorbereitet zu haben.

Verlieren wir indessen Lavoisier's grosse Entdeckung nicht aus dem Gesichte, nämlich die Entdeckung von Elementen. Sie ist das Fundamental-Princip, durch welches er die Chemie und die Naturphilosophie erneuert hat. Man entdeckt keine Wahrheit dieser Art, ohne dass sie nicht allen unsern Gedanken ihr Siegel aufdrückt, und eben diess veranlasste Lavoisier festzustellen, dass alle Naturkörper aus einigen Elementen entstehen könnten; er musste dahin geführt werden, die zusammengesetzten Körper durch Elemente, welche ihre Be-

standtheile sind, auszudrücken, und diess ist in der That das Princip, welches unsere Nomenclatur geheiligt hat.

Im gegenwärtigen Augenblick reicht nun die Nomenclatur von Lavoisier nicht nur nicht mehr hin, sondern sie drückt auch ein System von Vorstellungen aus, welches demjenigen geradezu entgegen ist, welches wir geltend zu machen suchen.

Sie genügt uns nicht mehr, weil man in der organischen Chemie Tausende von Verbindungen aus 3 oder 4 Elementen entstehen sieht, und folglich die Namen derselben sich nicht eignen können, um alle daraus hervorgehenden Verbindungen zu benennen.

Sie ist dem oben auseinandergesetzten Systeme von Vorstellungen geradezu entgegen, weil sie jede Kenntniss der Körper von der Natur ihrer Elemente abhängig macht, während diese nur noch einen secundär zu nennenden Classificationswerth haben.

Jeder Type muss einen Namen haben, dieser Name muss in den zahlreichen Modificationen, welche er erleiden kann, sich wiederfinden, und er darf so lange nicht verschwinden, als der Type selbst nicht zerstört ist.

Nach diesem Princip habe ich schon die folgenden Namen gebildet: Essigsäure und Chloressigsäure — Aether und Chloräther — ölbildendes Gas und chlorölbildendes Gas — Namen, welche, wie man weiss, bezwecken, an die Permanenz der Typen zu erinnern, obschon noch Chlor zu den Verbindungen hinzugekommen ist.

Die Theorie der Typen betrachtet diese Körper in gewisser Art als Producte aus derselben Form mit verschiedenen Materien. Sie beabsichtigt, dass die Nomenclatur immer an ihre fundamentale Molecülar-Anordnung erinnere und stellt dieselbe an die Spitze, während die Lavoisier'sche Nomenclatur sich an die Materie hält, daraus die Natur wieder hervorgehen macht und dieser Kenntniss den ersten Rang einräumt.

Die Theorie der Typen sagt uns: Im Chromalaün sieht die Lavoisier'sche Nomenclatur schwefelsaures Chromoxydkali, in der Form von Alaun. Der Alaun ist ein Type; alle Alaune werden in dasselbe Modell geworfen; die Theorie der Typen will hauptsächlich ihre Form in's Gedächtniss rufen; diess erklärt im Wesentlichen jede von ihnen, in ihren Augen. Sie

handelt hierin wie ein Künstler, der uns, beim Anblick von aus derselben Form hervorgegangenen Statuen, sagen wird: diess ist die Venus von Milo in Gusseisen, in Blei, in Gips. Den artistischen Typen hat er vorher im Auge, bevor er an die Materie denkt; er wird sich niemals ausdrücken, dass er uns Gusseisen, Gips oder Bronze in der Gestalt der Venus von Milo zeigen will.

Eine völlige Reform der organischen und einiger Theile der unorganischen Nomenclatur scheint mir hiernach dringend und möglich.

Elektro-chemische Theorie.

Man hat so eben gesehen, wie sich das durch die Lavoisier'sche Chemie in die Definition einer jeden chemischen Verbindung eingeführte Princip des Dualismus für den Begriff von dem, was man elektro-chemische Theorie nennt, günstig zeigte. Man hat ebenfalls wahrgenommen, wie die Theorie von molecülaren Typen sich von dieser Vorstellungsart entfernt; denn sie setzt in den Körpern nicht zwei antagonistische Elemente voraus, welche sich verhalten wie zwei mit verschiedenen Elektricitäten begabte und durch die wechselseitige Thätigkeit dieser beiden Elektricitäten in Verbindung gehaltene Massen.

Bildet eine chemische Verbindung ein einfaches Gebäude, oder ist ihre Construction doppelter Natur? diess ist die Frage. Nach der Theorie der Typen werden die Formeln vereinigt und geschrieben ohne Rücksicht auf die Spaltung eines jeden Körpers in zwei andere. Nach der elektro-chemischen Theorie schreibt man sie in der Art, dass dem Geiste fortwährend diese beiden Hauptabtheilungen des Gebäudes, welches sie vorstellen, vorgeführt werden.

Wir ersehen hieraus, wie die Theorie der Typen dahin geführt wurde, sich von der elektro-chemischen Theorie zu trennen, oder, was vielmehr letztere veranlasste, die erstere seit ihrem Auftreten zu bekämpfen. Die Frage ist übrigens am klarsten in dem folgenden Briefe des Herrn de la Rive ausgesprochen. Der geschickte Genfer Physiker, dessen Name an die Geschichte der Elektro-Chemie geknüpft bleiben wird, schrieb mir am letzten 25. October:

„Ich habe Ihre Untersuchungen über die Substitutionen mit

grossem Interesse gelesen. Sie haben mich um so mehr interessirt, als ich seit mehr als einem Jahre mit einer ziemlich grossen Arbeit über die elektro-chemischen Theorien beschäftigt bin. Ich gestehe, ich wage es nicht so weit zu gehen, wie Sie, und ohne an die Theorie von Berzelius zu glauben, so wie er sie ausgesprochen hat, kann ich mich nicht enthalten zu glauben, dass etwas Gegründetes in der sich auf die chemischen Kräfte der Körper beziehenden Tafel liegt. Ich kann kaum annehmen, dass der Wasserstoff genau die Rolle des Chlors spielen kann."

„Erlauben Sie mir zu fragen, ob die Chemiker nicht etwas leicht zu Werke gehen, wenn sie ihre Symbole in jeder Art gruppiren. Es liegt in diesen leicht vorgenommenen Veränderungen etwas, was uns andern Naturforschern nicht vollkommen Genüge leistet und was etwas zu willfährig nach allen Verbindungen sich zu richten scheint. Liegt nicht etwas Arbiträres in der Art, wie die Chemiker diese Wahlen vornehmen? Sie gruppiren, um die elektro-chemische Theorie anzugreifen, Ihre Formeln auf eine gewisse Weise; sogleich gruppirt sie Herr Berzelius, um diese Theorie zu vertheidigen, auf eine andere Art: wo ist das Naturgesetz?"

Man wird mir die Citation dieses Briefes verzeihen; er malt uns recht gut die Ansichten der Gelehrten über Fragen, die für viele Gemüther noch zu neu und in jedem Fall für diejenigen noch zu dunkel sind, welche nicht Schritt für Schritt ihrer Entwickelung gefolgt sind.

Diejenigen, welche an den Experimentaluntersuchungen, um die es sich handelt, Antheil genommen haben, wissen recht gut, dass die elektro-chemische Theorie meine ersten Studien geleitet hat, dass ich sie lange Zeit lehrte und mich dazu auf den Glauben ihrer Urheber hin, bekannte. Sie wissen auch, dass es die Macht der Dinge, dass es ein klarer und schlagender Versuch, die Bildung der Chloressigsäure ist, welche mich zu der Annahme geführt hat, dass der Wasserstoff und das Chlor in gewissen Verbindungen dieselbe Rolle spielen. Ich habe meine Formel nach der rein chemischen Erfahrung und mit von jeder allgemeinen Theorie freiem Geiste construirt.

Wenn man aber annimmt, dass das Chlor den Wasserstoff unter Beibehaltung der Rolle des letzteren, ersetzen kann, so

hiesse diess sich von den Chemikern trennen, welche alle Erscheinungen der Verbindung durch das, was man die elektrochemische Theorie nennt, erklären wollen. Ich habe es so verstanden und musste mich ohne Rücksicht darüber erklären. Wie kann man überdiess glauben, dass diese Folgerung dem durchdringenden Blick des Herrn Berzelius entgangen sei, wenn man den ganzen Werth beobachtet, den er darauf legt, von jeder Thatsache, womit sich die Substitutionstheorie mit jedem Tage bereichert, unmittelbar eine Erklärung nach der elektro-chemischen Theorie zu geben, und wenn man das hohe Talent zu schätzen weiss, welches er in der Aufstellung von Formeln entfaltet, welche seine Theorie erheischt.

Es ist nicht nöthig Herrn Berzelius zu sagen, dass nach den Ansichten der Elektro-Chemie die Natur der elementaren Theilchen der Körper die Haupteigenschaften der letzteren bedingen muss, während es nach der Substitutionstheorie vorzugsweise die Lagerung dieser Theilchen ist, woraus die Eigenschaften hervorgehen.

Wir haben hierfür in dem Gebiete der Mineralchemie entscheidende Thatsachen. So bilden der Sauerstoff, der Schwefel, das Selen, das Tellur, das Chrom, das Eisen, das Mangan, das Magnesium und der Wasserstoff eine Reihe von Körpern, welche fähig sind, sich einander zu ersetzen, ohne dass die Form oder die wesentlichen Eigenschaften der Verbindungen dadurch verändert werden.

Herr Berzelius schreibt also der Natur der Elemente die Rolle zu, welche ich ihrer Lagerung zutheile: diess ist der Hauptpunct unserer respectiven Ansichten. Gehen wir nun zu dem Puncte über, wo sie sich in der Praxis von einander entfernen.

Eine der unmittelbarsten Folgerungen der elektro-chemischen Theorie ist die Nothwendigkeit, alle chemischen Verbindungen als binäre Körper zu betrachten. Immer muss man in jeder von ihnen den positiven und den negativen Bestandtheil oder die Gesammtheit der Theilchen wiederfinden, welchen man diese beiden Rollen zuschreibt. Keine Ansicht war jemals geeigneter, die Fortschritte der organischen Chemie aufzuhalten. Alle Schwierigkeiten, welchen wir seit einigen Jahren bei der Aufsuchung der Grundformeln der Körper begegnet

sind, die Streitigkeiten, die Missverständnisse, die Irrthümer rühren von den Präoccupationen her, welche diese Ansicht in unserem Geiste hervorgerufen hat.

Einige Beispiele werden diese beiden Gesichtspuncte leicht verständlich machen.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd und zu Kohlensäure. Das Kohlenoxyd verbindet sich seinerseits mit Chlor zu dem von J. Davy entdeckten sauren Gase. Die elektro-chemische Theorie muss in letzterem ein saures Chlorür des Kohlenoxyds sehen. Die Theorie der Typen betrachtet es dagegen als Kohlensäure, in welcher die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist. Die Körper CO_2, $COCl_2$, CS_2 sind also Modificationen desselben Typen*).

Das Wasserstoffsuperoxyd ist einer der am deutlichsten ausgesprochenen Typen, welchen die Chemie besitzt. Ersetzen wir den Wasserstoff durch ein Metall, so haben wir die Hyperoxyde von Baryum, Calcium und Strontium und im Allgemeinen alle diese merkwürdigen Oxyde. Ersetzen wir ferner in diesen die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor, wie diess in der Chlorkohlensäure der Fall ist, so haben wir die bleichenden Chlorüre. Es gehören also das Wasserstoffsuperoxyd, die Superoxyde und die Bleichsalze demselben Typus an, in welchen man auch noch die Verbindungen einreihen kann, welche das Stickoxyd mit den alkalischen Oxyden bildet, so dass man z. B. die folgende Reihe hat:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ba \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca \\ O \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca \\ O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Ca \\ O \\ N_2\,O_2 \end{matrix}\right\}$$

Diese Verbindungen von Oxyden mit Chlorüren haben in dem elektro-chemischen Systeme alle Arten von Auslegungen erhalten. Man hat daraus Chlorverbindungen des Oxyds, chlorigsaure Salze und unterchlorigsaure Salze gemacht, geleitet, wie man war, durch die vorgebliche Nothwendigkeit, in der For-

*) Im Jahre 1828 sagte ich von dem Phosgengas folgendes: „Man bemerkt leicht, dass die Chlorkohlensäure der Kohlensäure selbst correspondirt. 1 Vol. Chlor ersetzt in der That in allen seinen Verbindungen ½ Vol. Sauerstoff; es ist also gerade, als wenn man das Kohlenoxyd in Säure umgewandelt hätte, indem man das ihm dazu fehlende halbe Volum Sauerstoff durch ein Volum Chlor ersetzte.“ (Siehe mein *Traité de Chimie Vol. I. p. 513.*)

mel einer Verbindung immer zwei sich gegenüberstehende Körper, den positiven und den negativen, gegenwärtig zu haben.

Genau so ist im gegenwärtigen Augenblick der Charakter der Streitigkeiten zwischen der elektro-chemischen und der Schule der molecülaren Typen.

Hat man der Essigsäure allen ihren Wasserstoff genommen und ihn durch Chlor ersetzt, so sagen wir, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure die nämliche molecülare Anordnung besitzen und dass sie dasselbe allgemeine Verhalten darbieten müssen, so lange ihr Molecül nicht zerfallen ist. Herr Berzelius hat dagegen, durch die Ansichten des elektro-chemischen Systems gespornt, aus der Chloressigsäure einen besonderen Körper gemacht, in welchem er die Elemente in 2 Gruppen, die er mit einander verbunden sich vorstellt, ordnet. Die Chloressigsäure wird für ihn zu einer Verbindung von Kleesäure mit Chlorkohlenstoff, eine Formel, welche durch nichts gerechtfertigt ist; denn die Chloressigsäure müsste dann, mit Alkalien behandelt, Chlorkalium und essigsaures Kali liefern, während sie, nach meinen Versuchen, in der Wirklichkeit in Kohlensäure und in Chloroform zerfällt.

Es ist absolut dasselbe, wenn man sagt, dass das Calciumsuperoxyd und der Chlorkalk dem nämlichen Typen angehören, was durch die interessanten und entscheidenden Versuche des Herrn Millon so schön dargethan ist, während Herr Berzelius seinerseits, indem er sich auf sinnreiche Versuche stützte, aufstellte, dass bei der Vereinigung des Kalks mit Chlor ein chlorigsaures Salz entstehe.

Wenn Herr Malaguti dem Aether 2 Aeq. Wasserstoff entzieht, so sieht die Theorie der Typen voraus und erklärt, dass an deren Stelle in dem neuen Producte 2 Aeq. Chlor treten mussten. Sie hält das neue Product, was die Molecülar-Constitution und die Haupteigenschaften betrifft, für Aether.

Herr Berzelius vertheilt dagegen, wie man diess voraussehen konnte, die Elemente dieses neuen Körpers und die der Producte, wozu er gehört, in der Art, dass er daraus binäre Verbindungen entstehen lässt, welche nach diesen Formeln ein, dem von Herrn Malaguti beobachteten, ganz entgegengesetztes Verhalten besässen.

Ueberall, wo die Theorie der Substitutionen und der Typen

gleichartige Molecüle annimmt, worin einige ihrer Elemente durch andere ersetzt sein können, ohne dass das Gebäude dadurch in seiner Form oder in seinem äussern Verhalten modificirt ist, spaltet die elektro-chemische Theorie diese nämlichen Molecüle, einzig nur allein, darf man sagen, um darin zwei sich gegenüberstehende Gruppen zu finden, welche sie dann, Kraft ihrer wechselseitigen elektrischen Thätigkeit, mit einander verbunden sich denkt. Meiner Ansicht nach hat also die elektro-chemische Theorie den Kreis, welchen die Erfahrung uns vorschreibt, überschritten, wenn sie die nähern Thatsachen der organischen Chemie erklären wollte. Ist aber damit gesagt, dass die elektrischen Eigenschaften der Körper ohne Einfluss auf die chemischen Erscheinungen seien? Nein, ohne Zweifel. Man ist nur genöthigt darin übereinzukommen, dass die Elektricität ihre Wirkung erst äussert in dem Moment, wo die Verbindungen vor sich gehen und wo sie sich zersetzen. Wenn aber die elementaren Molecüle wieder in's Gleichgewicht getreten sind, so können wir keine Rechenschaft mehr geben von dem Einfluss, welchen ihre elektrischen Eigenschaften ausüben können, und Niemand hat darüber Ansichten aufgestellt, welche mit der Erfahrung in Einklang ständen.

Ich erkläre demnach, dass die von mir entdeckten Thatsachen unvereinbar sind mit der elektro-chemischen Theorie des Herrn Berzelius, nach welcher der Wasserstoff immer positiv und nur das Chlor immer negativ sein soll, während wir sie sich ersetzen und dieselbe Rolle spielen sehen.

Ich bin aber weit entfernt zu läugnen, dass nicht die chemischen und elektrischen Kräfte die nämlichen sein könnten, und es ist da, wo es sich einfach um eine eigenthümliche elektro-chemische Theorie handelt, nicht der Ort, die Vertheidigung der allgemeinen Rolle der Elektricität bei den chemischen Erscheinungen zu übernehmen.

Was ich sagen wollte und was ich gesagt habe, ist das, dass, wo man versucht hat, den elektrischen Zustand der verbundenen Molecüle darzustellen, man zu reinen Hypothesen ohne Resultat für die Wissenschaft gelangt ist. Suchte man dagegen, wie diess Herr Berzelius mit so viel Glück gethan hat, jene Elektricität, die in dem Moment chemischer Verbindungen

oder Zersetzungen auftritt, auszubeuten, so ist man zu den wichtigsten und fruchtbarsten Resultaten gelangt.

Zu dieser Classe von Thatsachen gehören die schönen Entdeckungen von Davy, diejenigen, welche Herr Becquerel mit einer so sehr durch Erfolg gekrönten Beharrlichkeit verfolgt, und endlich das Erfahrungsgesetz, womit Herr Faraday selbst ganz kürzlich die chemische Philosophie bereichert hat.

Alle Entdeckungen dieser grossen Naturforscher beziehen sich auf die Erscheinungen der chemischen Thätigkeit; sie sind vollkommen unabhängig von Ansichten, die sie über die Rolle der Elektricität in den zusammengesetzten Körpern ausdrücken konnten.

Ich habe mich im Verfolg dieser Abhandlung zu wiederholten Malen des Verhaltens der Körper als des allein geeigneten Mittels bedient, um deren eigentliche Natur zu entschleiern. Gleichwohl bietet sich in den Versuchen, auf welche ich den Leser öfters verwiesen habe, ein Einwurf dar. Ein Chemiker nämlich, der den Körper $C_4\ H_6\ Cl_4\ O$ untersucht haben würde, ohne seine Entstehung zu kennen, würde ihn gewiss, seinem Verhalten gegen Kali nach, wodurch er in Chlorkalium und in essigsaures Kali zerfällt, entweder für ein Chlorür des Essigsäureradicals, oder auch für Essigsäure gehalten haben, in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor sich ersetzt fände; dieser Körper ist indessen nichts anderes, als der Chloräther des Herrn Malaguti.

Eben so führte mich, als ich mich mit der Untersuchung des Chloroforms $C_2\ H_2\ Cl_6$ beschäftigte, sein Verhalten gegen Kali, die Bildung von Chlorkalium und Ameisensäure, zu der Betrachtung, dass es Ameisensäure sei, in welcher der Sauerstoff durch äquivalente Quantitäten von Chlor ersetzt sei; Herr Regnault hat aber in der letzten Zeit gezeigt, dass das Chloroform nichts anderes ist, als Methylchlorür, in welchem eine Portion des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt ist; der Körper $C_2\ H_6\ Cl_2$ ist durch Substitution in $C_2\ H_2\ Cl_6$ übergegangen. Aus diesen Beispielen, die man noch vervielfältigen könnte, geht hervor, dass das Verhalten nicht immer ein treuer Führer ist; denn es führt uns dahin, der Essigsäure einen aus dem Aether abgeleiteten Körper und der Ameisensäure einen Körper anzureihen, welcher den Chlorwasserstoffäther des Methyls repräsentirt.

sentirt. Bei näherer Betrachtung sieht man aber, dass in der That

der Aether	$C_4\ H_{10}\ O$
der Chloräther	$C_4\ H_6 \left\{ Cl_4 \right\}\ O$
und die Essigsäure	$C_4\ H_6 \left\{ O_2 \right\}\ O$

derselben molecülaren Gruppe angehören und dass man eigentlich nichts Widersprechendes gesagt hat, wenn man sagt, dass der Chloräther aus dem Aether entspringt und dass er die Essigsäure erzeugt.

Andrerseits sind

der Methylenäther	$C_2\ H_6\ O$
die Ameisensäure	$C_2\ H_2 \left\{ O_2 \right\}\ O$
der Chlormethylenäther	$C_3\ H_6\ Cl_2$
und das Chloroform	$C_2\ Cl_6\ H_2$

Körper der nämlichen molecülaren Gruppe, in der Art, dass man das Chloroform als wasserfreie Ameisensäure oder als *Éther chlorométhylique bichloruré* betrachten kann, ohne dass diese beiden Betrachtungsweisen sich widersprechen. Es geht daraus hervor, dass das chemische Verhalten, ohne den ihm öfters gegebenen absoluten Charakter zu haben, ein Vertrauen verdient, welches momentan erschüttert sein konnte, welchem aber eine genauere Untersuchung seine wahre Stärke in unserem Geiste wieder ertheilte.

Wir haben in der That angenommen, dass die Substitutionen die molecülare Gruppirung der Körper entschleiern können, indem sie eine Reihe von Bedingungsgleichungen liefern, welchen die allgemeine Formel genügen muss. Es ist nun klar, dass die metamorphosirenden Reactionen sehr oft nur Mittel sind, Substitutionen zu bewirken, indem man verwickeltere Verwandtschaften in Anwendung zieht, als die sind, welche man bei den gewöhnlichen Substitutionen gebraucht.

Wir müssen also mehr als jemals uns an das Studium der Reactionen der Körper halten und uns nicht über den Abstand beunruhigen, welcher oft das Glied, von welchem man ausgeht, von demjenigen trennt, zu welchem man gelangt; denn es könnte sich sehr gut ereignen, dass diese beiden in ihren Eigenschaften so unähnlichen Glieder sich durch die Substitu-

tionstheorie wirklich einander anreihen und derselben molecülaren Gruppirung angehören.

Das Substitutionsgesetz drückt also eine einfache experimentelle Reaction aus, es deutet auf eine Beziehung hin zwischen dem, von einem der Einwirkung von Chlor unterworfenen wasserstoffhaltigen Körper weggenommenen Wasserstoff und dem aufgenommenen Chlor. Dieses Gesetz stellt nur fest, dass, wenn die Substanz 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff verliert, sie 1, 2, 3 Aeq. Chlor aufnehmen wird; aber es erklärt diese Thatsache nicht.

Die Theorie der Typen geht weiter; sie erklärt das, was das Substitutionsgesetz bestimmt anzugeben sich begnügt. Sie betrachtet die organischen Körper als aus Theilchen bestehend, welche verdrängt und ersetzt werden können, ohne dass der Körper so zu sagen zerstört wird. In den oben erwähnten Fällen kann das Molecül der Essigsäure, das des Aethers, Wasserstoff verlieren und Chlor aufnehmen, ohne dass es aufhört, ein saures oder basisches, aus derselben Anzahl von Aequivalenten bestehendes und mit denselben Haupteigenschaften begabtes Mittel zu constituiren.

Diese Substitution, diese Ersetzung geht also deshalb vor sich, weil das Molecül der Essigsäure, damit es nicht zerstört werde, ein Aequivalent Chlor aufnehmen muss, um den Wasserstoff, welchen es verliert, zu ersetzen. Die Theorie der Typen erklärt also das Gesetz der Substitutionen. Die Substitution eines Elements gegen ein anderes, Aequivalent für Aequivalent, ist die Wirkung, die Erhaltung des Typen ist die Ursache. Das organische Molecül, der organische Type stellen ein Gebäude vor, in welchem man gleichsam ein Gefach Wasserstoff durch ein Gefach Chlor, Brom oder Sauerstoff ersetzen kann, ohne dass die äussern Verhältnisse des Gebäudes dadurch gestört sind. Man muss aber, wenn man ein Gefach Wasserstoff entzieht, etwas an dessen Stelle bringen, wenn das Gebäude nicht zerfallen oder sich umwandeln soll.

Kaum war das Substitutionsgesetz ausgesprochen, als es in Deutschland der Gegenstand strenger Beurtheilungen wurde, auf welche mir eine Antwort unnöthig schien. War dieses Gesetz richtig, so musste diess die Erfahrung lehren; war es falsch,

so konnte ebenfalls nur die Erfahrung darüber absprechen. Jedenfalls musste man der Zeit die Sorge überlassen, ihm seine Stelle anzuweisen.

Kaum war die Theorie der Typen erschienen, als sich dieselben Kritiken reproducirten, wenigstens von Seiten des Hrn. Berzelius, und ungeachtet aller meiner Ergebenheit für das Interesse der Wissenschaft, wollte ich nochmals der Zeit und der Erfahrung die Sorge überlassen, über diese Debatten zu entscheiden.

Bei näherer Ueberlegung erschien es mir aber völlig gewiss, dass die allgemeine Chemie, in Folge der Untersuchungen der organischen Chemie, zu einem der kritischen Zeitpuncte herangerückt sei, wo Jeder der Wissenschaft den Tribut seiner Ueberzeugungen darbringen muss.

Man kann sich nicht verhehlen, dass 2 Systeme von Vorstellungen vorliegen. Das eine hat die ganze Autorität der Vergangenheit, die durch einen nun fast hundertjährigen unangetasteten Besitz erlangten Rechte, die stillschweigende Anerkennung einer grossen Zahl von Chemikern für sich, und unter ihren Vertheidigern steht ein unter den ausgezeichnetsten ausgezeichneter Gelehrter, Hr. Berzelius, an der Spitze.

Das andere, nach welchem die aus einer gleichen und auf dieselbe Art vereinigten Anzahl chemischer Aequivalente bestehenden Körper demselben molecülaren und oft demselben chemischen Typen angehören, räumt der Zahl und der Anordnung der Theilchen einen Einfluss des ersten Ranges ein, welcher nach den Vorstellungen der Chemie, so wie sie uns gegeben ist, hauptsächlich ihrer Natur zukommt. Das Substitutionsgesetz wird die experimentelle Darlegung dieses neuen Systems sein und einige seiner Anhänger bewegt haben, es anzuerkennen. Ich reclamire nicht dessen Aufstellung, denn es reproducirt und versinnlicht nur unter einer allgemeineren Form Ansichten, welchen man in den Schriften vieler Chemiker und besonders in denen der Herren Robiquet, Mitscherlich, Liebig, Laurent, Persoz, Couërbe u. s. w. wieder begegnet. Gerade diese Uebereinstimmung der zahlreichen, in Folge des Substitutionsgesetzes entdeckten Thatsachen mit den schon bekannten, sich auf den Einfluss gewisser präexistirender molecülarer Anordnungen beziehenden Ansichten, hat mir das

zur Anerkennung derselben meinerseits nothwendige Vertrauen gegeben, als ich organische Typen in Vorschlag brachte.

Wir haben also 2 Systeme vorliegen: das eine schreibt der Natur der Elemente die Hauptrolle zu, das andere aber der Anzahl und der Anordnung derselben.

Auf's Aeusserste getrieben, wird, meiner Ansicht nach, ein jedes derselben *ad absurdum* geführt sein. Durch die Erfahrung geleitet und in weisen Schranken gehalten, muss jedes einen bedeutenden Antheil bei der Erklärung von chemischen Erscheinungen nehmen; ich will endlich, um den Sinn anzudeuten, welchen ich ihren resp. Rollen unterlege, anführen, dass in der Chemie die Natur der Molecüle, ihr Gewicht, ihre Form und ihre Lagerung einen reellen Einfluss auf die Eigenschaften der Körper ausüben müssen.

Der Einfluss der Natur der Molecüle ist von Lavoisier gut definirt, der ihres Gewichts von Berzelius durch seine unsterblichen Arbeiten charakterisirt worden. Man kann sagen, dass die Entdeckungen von Mitscherlich sich auf den Einfluss ihrer Form beziehen, und die Zukunft wird lehren, ob die gegenwärtigen Arbeiten der französischen Chemiker bestimmt sind, uns die Schlüssel über die Rolle in die Hand zu geben, welche ihrer Lagerung angehört.

XVIII. Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung. Von J. Liebig.

(Ann. der Chemie und Pharmacie. Bd. XXXIII. Heft 3. S. 301. 1840.)

Ich bin weit entfernt, die Vorstellungen zu theilen, welche Hr. Dumas mit den sogenannten Gesetzen der Substitutionstheorie verbindet; ich glaube, dass sich einfache und zusammengesetzte Körper nach ihren Aequivalenten vertreten und dass in gewissen sehr beschränkten Fällen die Form und die Constitution der neuen Verbindungen sich nicht ändert. Diesen Fällen steht eine so grosse Anzahl anderer gegenüber, wo sich diess nicht zeigt, dass man sie eher für Ausnahmen einer Regel, als für den Ausdruck der Regel gelten lassen darf. Was Hr. Dumas als eine unbedingte Annahme seiner Ansichten mittheilt, ist aus einer Anmerkung *(Ann. Bd. XXXI. S. 119)* entnommen, wo ich die Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor in der Chloressigsäure mit der Vertretung des Mangans durch Chlor in der

Uebermangansäure und Ueberchlorsäure verglichen habe, sie bezieht sich also lediglich auf diesen speciellen Fall. Wer könnte in der That die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums, KS_5, für schwefelsaures Kali ansehen, worin der Sauerstoff der Schwefelsäure und des Kali's vertreten ist durch Schwefel $SS_3 + SK$. Die Ansichten des Hrn. Dumas würden bei der geringsten Ausdehnung über specielle Fälle hinaus unabwendbar auf Typen leiten, wo Schwefel mit Schwefel, Chlor mit Chlor in zweierlei Formen einander gegenüber stehen.

XIX. Bemerkungen über das Substitutionsgesetz des Herrn Dumas. Von Pelouze.

(Compt. rend. T. X. pag. 255.)

Das Substitutionsgesetz, welches Hr. Dumas später mit dem Namen der Metalepsie bezeichnet hat, wurde zum ersten Male im Mai 1834 mitgetheilt. Es hiess darin unter andern:

1) Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der dehydrogenisirenden Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffes unterworfen wird, so nimmt er für jedes Atom Wasserstoff, welches er verliert, 1 Atom Chlor, Brom u. s. w. und ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2) Enthält der wasserstoffhaltende Körper auch noch Sauerstoff, so erleidet das Gesetz keine Ausnahme.

3) Enthält der wasserstoffhaltende Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff, ohne dafür etwas aufzunehmen, und wenn man, von diesem Punct jetzt ausgehend, eine neue Menge Wasserstoff ausscheidet, so geschieht diess unter denselben Umständen wie vorher.

Seitdem das Substitutionsgesetz auf diese Weise 1834 ausgesprochen ist, hat es einige Veränderungen erlitten. Damals wurde es als ein allgemeines Gesetz aufgestellt, jetzt wird es auf die einzelnen Fälle beschränkt, wo die sogenannte Beibehaltung des Typus herrscht. Damals konnte es dazu dienen, unter anderen die Verbindungen zu erkennen, welche fertig gebildetes Wasser enthalten, und die Quantität desselben genau zu bestimmen. Im Jahre 1838 gestand unser College, dass dieser wichtige Theil seines Gesetzes noch einige Unbestimmtheit darbiete; die Versuche, sagte er, fehlten noch, um ihn voll-

ständig festzustellen; jetzt wird seiner kaum noch Erwähnung gethan.

Das Substitutionsgesetz wurde 1834 angewendet, um (diess sind genau die Worte) die so bekannte Hypothese des Hrn. Dumas zu beweisen, nämlich, dass der Alkohol als ein Hydrat eines Doppeltkohlenwasserstoffes zu betrachten sei, welche die Grundlage seiner Aethertheorie bildete. Ist das Gesetz der Substitution angenommen, sagt Hr. Dumas, so ist auch die Aethertheorie bewiesen. Jetzt indessen, wo er mehr als jemals das Substitutionsgesetz annimmt, verwirft er nichts desto weniger die alte Aethertheorie und, man muss sagen, sucht sie sogar mit dem Substitutionsgesetz zu bekämpfen, welches früher dazu dienen sollte, sie zu beweisen. Nicht weniger hat sich die Meinung des Hrn. Dumas in Betreff der Rollen geändert, welche das Jod, Chlor, Brom u. s. w. in den substituirten Verbindungen spielen.

Auf die Bemerkung des Hrn. von Berzelius, dass ein so elektro-negatives Element, wie das Chlor, niemals auf dieselbe Weise wie der Wasserstoff in ein organisches Radical eingehen könne, antwortete Hr. Dumas 1838, dass Hr. von Berzelius ihm eine Meinung zuschriebe, welche durchaus der entgegen sei, die er ausgesprochen habe, nämlich, dass in diesen Fällen das Chlor die Stelle des Wasserstoffes einnähme, ohne die Natur der Verbindung zu ändern. Ich habe, fügt er hinzu, niemals etwas dem Aehnliches gesagt, und man wird diess nicht aus meinen Ansichten, die ich über diese Erscheinung aufgestellt habe, ableiten können. Wenn man mich sagen lässt, der Wasserstoff sei durch das Chlor vertreten, so dass beide ganz dieselbe Rolle spielten, so legt man mir eine Meinung bei, gegen welche ich laut protestire, da sie mit Allem im Widerspruche steht, was ich über diesen Gegenstand geschrieben habe.

Ungeachtet dieser klaren und einfachen Protestation weiss man, dass jetzt Hr. Dumas annimmt, das Chlor spiele wirklich ganz die Rolle des Wasserstoffes und erfülle durchaus dessen Functionen. Die verschiedenen Meinungen, welche ich so eben angeführt habe, können natürlich nicht zu gleicher Zeit richtig sein, da sie einander widersprechen. Aus demselben Grunde aber wird es sehr schwer, sie mit Klarheit zu be-

kämpfen, da die Einwürfe gegen die eine nichts gegen die andere beweisen.

Was die ersten Regeln der Substitution betrifft, wie sie 1834 gegeben wurden, so bemerken wir mit Hrn. Liebig, dass sie in gewissen Fällen zu dem sonderbaren Schlusse führen, der Sauerstoff zersetze das Wasser, welches in einer Verbindung enthalten sei, entziehe ihm den Wasserstoff, und zwar, um damit eine gleiche Quantität Wasser zu bilden, als die, welche er zerstört habe. Aber setzen wir die Fälle bei Seite, wo man annahm, das Wasser sei in den Verbindungen fertig gebildet, und betrachten wir das Gesetz, wie es 1834 ausgesprochen wurde.

Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper, sagte es, der dehydrogenisirenden Einwirkung des Chlors unterworfen wird, so nimmt er für jedes Atom Wasserstoff, das er verliert, 1 Atom Chlor auf.

Ist es nicht evident, dass, wenn man dieses Gesetz wörtlich verstand, man viel zu weit ging? Weshalb sollte das Princip der bestimmten Proportionen, welches auf eine so glückliche Weise das der Aequivalente ergänzt, von der organischen Chemie ausgeschlossen sein? Konnte man annehmen, dass, wenn man 1 Aeq. Wasserstoff austreibt, man niemals 2 oder 3 oder 4 Aeq. Chlor hinzuführen würde? Weshalb sollte es nicht gleichfalls der Fall sein, dass sich Sauerstoff und Chlor mit einer organischen Verbindung vereinigen könnten, ohne Elemente auszutreiben?

Das Gesetz von 1834 war also, im wörtlichen Sinne genommen, falsch. Um es genau und mit der Erfahrung übereinstimmend zu machen, musste man hinzufügen, dass es nicht immer Anwendung finde. Dieses selbst würde noch nicht genügt haben; es würde nothwendig gewesen sein, die Fälle zu bezeichnen, wo es stattfindet und wo nicht, oder wenigstens die Verbindungen durch eine specielle Eigenschaft anzugeben, welche sich zur Anwendung des Gesetzes eignen. Das Substitutionsgesetz hatte also, ohne diess zu erfüllen, keinen eigenthümlichen Charakter und war und konnte nur sein ein einzelner Fall der chemischen Aequivalente. Indem man auf diese Weise ein bekanntes Gesetz verstümmelte, wurde gewiss kein neues Gesetz aufgefunden.

Unser College ist in diesem Augenblicke weit entfernt, dem Gesetze eine so grosse Ausdehnung zu geben, wie 1834; er gesteht ein, dass bei einer grossen Anzahl von Fällen das Gesetz nicht stattfinde. Das Substitutionsphänomen, sagt er, ist nicht allgemein, vielmehr ist diess einer seiner wesentlichen Charaktere. Damit das Gesetz beobachtet werden könne, ist es nothwendig, dass der ursprüngliche Typus der Körper beibehalten werde. In dem entgegengesetzten Falle findet es keine Anwendung, so dass man dadurch die Körper unterscheiden kann, welche ihren Molecülartypus beibehalten haben, von denen, welche ihn verloren haben. Er fügt hinzu, dass zwei Körper zu demselben Molecülartypus gehören, *wenn sie aus derselben Aequivalentenzahl gebildet sind, welche sich auf dieselbe Weise vereinigt haben.*

Gegen dieses neue Gesetz wenden wir Folgendes ein: Durch das Wort *Substitution* sieht man nur das Resultat einer Reaction ausgedrückt, in Folge deren eine Substanz, die z. B. Wasserstoff verloren und Aequivalent für Aequivalent dafür Chlor aufgenommen, sich in eine andere, wohlbestimmte Substanz umgewandelt hat. Demnach wird nothwendiger Weise das Gesetz aus folgenden beiden Regeln bestehen:

1) Wenn ein Körper sich in einen andern desselben Typus umwandelt, so geschieht diese Umwandlung immer in Folge der Substitution.

2) Wenn sich ein Körper in einen andern von verschiedenem Typus umwandelt, so ist diess niemals Folge der Substitution.

Die erste dieser beiden Regeln ist offenbar genau, denn die Zahl der Aequivalente, welche in beiden Substanzen desselben Typus enthalten sind, ist gleich, und so muss denn auch die Zahl der aufgenommenen Aequivalente genau gleich der der verlornen sein. Wenn z. B. in jeder der beiden Substanzen 10 Aequivalente vorhanden sind, so muss die Zahl 10 beibehalten werden, und es können keine Einheiten verloren werden, ohne dass dafür eine gleiche Zahl aufgenommen werde.

Die zweite Regel hat also allein einen eigenthümlichen Charakter, jedoch ist dieser unglücklicher Weise mit der Erfahrung im Widerspruche. Die schönen Untersuchungen von Regnault, welche Hr. Dumas so oft anführt und mit vol-

lem Rechte so sehr lobt, bieten uns mehrere Beispiele dar (und man könnte noch viele andere hinzufügen), wo die Substitution des Wasserstoffes durch Chlor stattgefunden hat, ohne dass der ursprüngliche Typus beibehalten wäre.

Ein einziges Mittel bleibt uns, die Erfahrung mit dem Substitutionsgesetz in Uebereinstimmung zu bringen, nämlich, das Wort Substitution anders zu erklären, als man in diesem Augenblicke gethan hat; es muss eine neue, nothwendige Idee hinzugefügt werden, die Beibehaltung des Typus; man muss durch das Wort das Resultat einer Reaction verstehen, durch welche ein Körper sich in einen andern verwandelt hat, ohne den Typus zu ändern. Es würde wahr sein, wenn man sagte, dass die Substitution niemals stattfindet, wenn ein Körper aus einem Typus in den andern übergeht; es wäre aber diess nur die Sache einer Worterklärung. Eben so wahr würde es sein, wenn man sagte, bei jeder Substitution seien die ausgeschiedenen Aequivalente der Zahl nach genau dieselben, wie die aufgenommenen; indess würde diess nur die Sache einer einfachen Rechnung sein. In der That, wenn der Typus des ursprünglichen Körpers mit dem des abgeleiteten genau übereinstimmt, so werden nach der Erklärung des Wortes Typus auch beide dieselbe Zahl der Aequivalente enthalten; es müssen also die neu aufgenommenen genau so viele sein, wie die ausgeschiedenen.

Es bleibt nur noch übrig zu untersuchen, welchen Nutzen man aus einem Gesetz ziehen kann, welches nur auf ein einzelnes Wort gegründet ist.

Wenn das Substitutionsgesetz sich von der Theorie der Aequivalente zu unterscheiden sucht, so muss es nothwendig entweder der Erfahrung widersprechen, im Fall es einen eigenthümlichen chemischen Charakter beibehalten will, oder auf jede chemischen Charaktere Verzicht leisten, indem es ganz und gar von der Theorie der Typen, so zu sagen, absorbirt wird, welche anfangs durchaus in keiner Beziehung mit ihm gestanden hat.

Ich will nur noch ein Wort über die Theorie der Typen hinzufügen. Es scheint mir unmöglich, nach dem, was wir gesehen haben, diese Theorie auf das Substitutionsgesetz zu stützen, und in der That, ich wiederhole es noch einmal, wenn man durch das Wort *Substitution* nur von einer Erscheinung

reden hört, wo ein Körper einen andern, Aequivalent für Aequivalent, ersetzt, so findet nicht immer die Beibehaltung der Typen statt, sei es mechanisch oder chemisch, wenn die Substitution zu Stande kommt. Wenn aber im Gegentheile von vorn herein das Wort Substitution unzertrennlich ist von der Idee der Conservation der Typen, so ist es klar, dass die Substitutionserscheinungen nicht dazu dienen können, die Typen zu erklären, da sie einzig und allein selbst durch die Typen ihre Erklärung erlangen. Was die Idee betrifft, die chemischen Substanzen in natürliche Familien einzutheilen, so ist sie unbezweifelt eine höchst ausgezeichnete, aber es ist nicht das erste Mal, dass sie von den Chemikern versucht wird. Welches neue Mittel haben wir jetzt, um sie auszuführen? Wir sehen bis jetzt noch keins, indessen müssen wir die Classification abwarten, welche Hr. Dumas angekündigt hat.

XX. Einwirkung der Alkohole auf die Alkalien. Von Dumas und Stass.

(Daselbst pag. 260.)

Wir haben vor Kurzem durch genaue Untersuchungen folgende Resultate erhalten, welche einige Wichtigkeit für die Fragen haben, um die es sich in diesem Augenblicke handelt.

1) Der reine Alkohol $C_4H_{12}O_2$ wandelt sich unter der Einwirkung von Kalihydrat und Wärme in reinen Wasserstoff und in reine Essigsäure um, $C_4H_8O_4$.

2) Der Holzgeist $C_2H_8O_2$ liefert unter denselben Umständen Ameisensäure $C_2H_4O_4$ und reinen Wasserstoff.

3) Aethal $C_{32}H_{68}O_2$ verwandelt sich durch dieselbe Reaction in eine neue Säure, Aethalsäure, und, wie die vorigen, in reinen Wasserstoff.

4) Das Kartoffelfuselöl $C_{10}H_{24}O_2$, auf dieselbe Weise behandelt, giebt gleichfalls Wasserstoff und eine flüchtige, flüssige und ölige Säure $C_{10}H_{20}O_4$.

Nach der Theorie würde diese Säure dieselbe Zusammensetzung haben wie die Valeriansäure. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass sie in der That dieselbe Zusammensetzung hat, alle ihre Eigenschaften theilt, denselben Geruch besitzt und eben so feste Salze wie diese liefert.

Es scheint uns fast sicher, dass wir mittelst des Kalihydrates aus dem Kartoffelfuselöl eine Säure erhalten haben, welche ungemein verschieden und gar nicht verwandt mit jener Substanz zu sein schien, nämlich die Valeriansäure.

Aus diesen 4 Versuchen ergiebt sich ganz deutlich, *dass jeder wirkliche Alkohol sich unter Einfluss der alkalischen Hydrate in eine ihm entsprechende Säure verwandelt* und dass er dabei 4 Vol. Wasserstoffgas verliert und dagegen 2 Vol. Sauerstoffgas aufnimmt, ganz wie es die Theorie der Typen und das Gesetz der Substitutionen verlangt.

Das Glycerin hat uns gleichfalls bei der Einwirkung des Kali's reines Wasserstoffgas geliefert; wir waren jedoch noch nicht im Stande, die Säure, welche bei dieser Reaction entsteht, zu isoliren, da diese mit grosser Leichtigkeit secundäre Producte zu liefern scheint.

Wir haben in diesen Resultaten ein Mittel gefunden, die Einwirkung des Alkohols auf den wasserfreien Baryt zu erklären, eine Einwirkung, deren Resultate wir durch genaue Versuche erkannt haben, welche gewissermaassen eine Methode für die qualitative Analyse von Gemengen von Kohlenwasserstoffgasen abgeben.

Wenn man einen Strom von Alkohol über wasserfreien heissen Baryt leitet, so entwickeln sich nach unsern Versuchen 3 und vielleicht 4 verschiedene Gasarten. Die erste derselben besteht aus ölbildendem Gase, sie wird von Nordhäuser Schwefelsäure absorbirt und von Chlor in die holländische Flüssigkeit umgewandelt. Diese letztere haben wir analysirt.

Die zweite besteht in Sumpfgas, welches zurückbleibt, wenn das ölbildende Gas verschwunden ist, und welches man durch Chlor in den ihm entsprechenden Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ verwandeln kann. Wir haben die Analyse des Chlorkohlenstoffes ausgeführt.

Die dritte Gasart ist Wasserstoffgas, wie die eudiometrische Analyse nachweist.

Die vierte Gasart würde Kohlenoxydgas sein. Die 3 ersten Gasarten, deren Existenz unzweifelhaft ist, können auf folgende Weise abgeleitet werden:

1) Der wasserfreie Baryt würde bei seiner Einwirkung auf den Alkohol Barythydrat und ölbildendes Gas liefern.

2) Das Barythydrat, welches auf diese Weise gebildet ist, würde mit einer neuen Quantität Alkohol Wasserstoff und essigsauren Baryt bilden.

3) Der essigsaure Baryt, mit einem Ueberschusse von Basis behandelt, würde Sumpfgas und kohlensauren Baryt erzeugen.

So liefert uns die Einwirkung des wasserfreien Baryts auf den Alkohol wenigstens 3 verschiedene Gasarten, welche aus ebenfalls 3 verschiedenen Reactionen hervorgehen. Wir haben in keiner Weise die Umstände, in denen sich die Herren Pelouze und Millon befanden, wiederholen können, als sie ankündigten, der wasserfreie Baryt und der Alkohol lieferten:

1) kohlensauren Baryt,

2) eine Gasart, welche mit dem doppelten Volumen Sauerstoff ihr eignes Volumen Kohlensäure erzeugte und, mit einem Worte, die Zusammensetzung des Sumpfgases besitze, jedoch mit demselben nur isomerisch sei; denn es verwandle sich durch Brom in einen Bromkohlenwasserstoff, was mit der Theorie der Typen ganz unvereinbar sei.

Ohne die Versuche der Herren Pelouze und Millon im Geringsten verdächtigen zu wollen, da wir noch die Details abwarten, die uns gestatten werden, sie mit Erfolg zu wiederholen, so können wir doch erklären, und zwar nach unsern eignen Versuchen,

1) dass die Einwirkung der Alkohole auf die alkalischen Hydrate sehr einfach erscheint und vollkommen übereinstimmend mit unserer Theorie; denn jeder Alkohol verliert durch die Substitution 4 Vol. Wasserstoff und nimmt dafür 2 Vol. Sauerstoff auf, indem eine ihm entsprechende Säure gebildet wird, die seinem Typus angehört;

2) dass die Einwirkung der Alkohole auf den wasserfreien Baryt äusserst verwickelt ist, dass Mischungen von Kohlenwasserstoffen, nämlich dem ölbildenden Gase, dem Sumpfgase mit dem Wasserstoffe, und wahrscheinlich Kohlenoxydgas sich entwickeln, während kohlensaurer und wasserhaltiger Baryt zurückbleiben.

Nach Pelouze und Millon würde im letztern Falle nur kohlensaurer Baryt und ein homogenes Gas sich erzeugen, welches besondere Eigenschaften besitzt. Wir haben noch nicht

dahin gelangen können, dieses neue von ihnen angekündigte Gas zu erhalten.

XXI. Bemerkung des Herrn Pelouze zu vorstehender Note.

Ich bitte die Academie, sich zu erinnern, dass unmittelbar nach der Mittheilung unserer Note *(Bd. XIX. S. 305)*, in welcher wir die Umwandlung des Alkohols in Kohlensäure und Sumpfgas ankündigten, Hr. Dumas das Wort nahm und bemerkte, dass er seinerseits zu demselben Resultate gelangt sei, dass die Erzeugung des Sumpfgases aus dem Alkohol vollständig mit dem Substitutionsgesetz übereinstimme, ja sogar, dass sie daraus folgen müsse. Ich glaube noch heute, dass man mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Baryt kein anderes als das erwähnte Gas erhält, welches zu seiner Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff erfordert und sein gleiches Volumen Kohlensäure erzeugt; vielleicht jedoch muss man dazu die Temperatur mässigen und nicht die Grenze überschreiten, welche die erste Einwirkung hervorruft.

XXII. Antwort des Herrn Dumas.

Ich habe gefunden, dass die Chloressigsäure, mit alkalischen Hydraten behandelt, Kohlensäure und Chloroform liefert, nach der Gleichung

$$C_4 H_2 Cl_6 O_4 = C_2 C_4 + C_4 H_2 Cl_6.$$

Ich habe daraus geschlossen, dass die Essigsäure durch dieselben Agentien Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff liefern könne, ebenfalls nach der Gleichung

$$C_4 H_8 O_4 = C_2 O_4 + C_2 H_2 H_6 \text{ oder } C_2 H_8.$$

Es war ganz natürlich, dass der Alkohol, auf dieselbe Weise behandelt, sich gleichfalls in denselben Kohlenwasserstoff und in einen Körper $C_2 H_4 O_2$, der Kohlensäure äquivalent, verwandeln würde, denn man hat

$$C_4 H_{12} O_2 = C_2 H_4 O_2 + C_2 H_2 H_6 \text{ oder } C_2 H_8.$$

So würde der Alkohol mit den Alkalien Sumpfgas bilden können und eine Verbindung, welche enthalten würde $C_2 H_4 O_2$, und da dieser Körper mit der Essigsäure isomerisch ist, so würde er sich seinerseits in $C_1 H_4$ oder Sumpfgas und $C_1 O_2$ oder Kohlensäure verwandeln. Nachdem ich in einem früheren Versuche gefunden hatte, dass Alkohol und Baryterde mir ein Gas lieferten, welches die Zusammensetzung des Sumpfgases besass, so konnte ich dem Herrn Pelouze erwiedern, dass ich

dieselben Resultate wie er erhalten hätte, wie es die Theorie der Typen voraussetzte.

Was ich heute, in Hrn. Stass und meinem Namen, mitgetheilt habe, ist durchaus diesen Ansichten nicht entgegen, denn die Gruppe $C_2H_4O_2$ erzeugt sich wirklich bei der Einwirkung des Kali's, nur ändert sie sich, der Substitution gemäss, in C_2O_4 um.

Ich bin weit entfernt zu läugnen, dass der Alkohol Sumpfgas liefern könne, und zwar, indem er die Gruppe $C_2H_4O_2$ entwickele; ich sage nur, dass diese Art der Zersetzung sich nicht in unseren Versuchen gezeigt habe, da sich $C_2H_4O_2$ in C_2O_4 und der Alkohol in Essigsäure verwandelt habe. Darin aber besteht nicht die Schwierigkeit, sondern nur in den Eigenschaften des Gases. Wenn uns der Alkohol Sumpfgas geliefert hat, gemengt mit andern Gasarten, so mussten diese die Eigenschaften besitzen, welche das Gas aus den essigsauren Salzen zeigt. Pelouze und Millon haben jedoch angegeben, dass ihr Gas aus dem Alkohol genau die Zusammensezzung des Sumpfgases besitze, aber Eigenschaften, die mit der Theorie der Typen unvereinbar seien. Dieser Gegenstand wird von mir selbst noch weiter untersucht werden.

XLII.

Ueber einen neuen Citronenäther.

Von

RICHARD FELIX MARCHAND.

Es ist ein bekanntes, mehrfach schon angewendetes und, wie man fast allgemein annimmt, ein vollkommen entscheidendes Mittel, sich über die wahre Constitution einer organischen Säure Gewissheit zu verschaffen, dass man ihre Verbindung mit dem Aethyloxyde untersucht. Die Fälle sind bekannt, wo man durch die Untersuchung dieser Verbindungen vollkommen seinen Zweck erreichte; es schien daher nichts natürlicher, als dass Hr. Dumas, um zu entscheiden, welches die wahre Zusammensetzung der wasserfreien Citronensäure sei, ob $C_4H_4O_4$ oder $C_{12}H_{10}O_{11}$, das citronensaure Aethyloxyd (Citronenäther) zerlegte. Hr. Dumas fand in der That in 3

Analysen, deren Details nicht bekannt geworden sind, 52,3% Kohlenstoff und 7,2% Wasserstoff, Zahlen, welche allein mit der Formel $C_{12}H_{10}O_{11} + 3C_4H_{10}O$ in Uebereinstimmung zu bringen sind.

Diese Formel giebt nämlich folgende procentischen Werthe:

24C	1834,440	52,65
40H	249,590	7,16
14O	1400,000	40,19
	3484,030	100,00.

Früher schon hat Hr. Malaguti eine Analyse des Citronenäthers angestellt (*Journ. Bd. XI. S. 286*), welche durchaus nicht mit dieser Angabe übereinstimmt; er fand nämlich im Mittel von 2 Versuchen:

Kohle	51,05
Wasserstoff	7,29
Sauerstoff	41,66
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht genau der Formel $C_4H_4O_4 + C_4H_{10}O$, denn diese giebt:

8C	611,480	51,00
14H	87,356	7,29
5O	500,000	41,71
	1198,836	100,00.

Hr. Malaguti ist als ein so aufmerksamer Beobachter geschätzt, dass man in seine Untersuchungen das grösste Vertrauen zu setzen pflegt, und eben so wenig darf man annehmen, dass Hr. Dumas ein nicht ganz reines Product untersucht habe. 1½% Kohlenstoff ist gleichfalls eine zu grosse Quantität, als dass sie der Beobachtung entgehen könnte.

Es war aus diesem Grunde sehr wahrscheinlich, dass nicht nur *eine*, sondern dass *mehrere* Aetherarten durch die Einwirkung der Citronensäure und Schwefelsäure auf den Alkohol entstehen könnten. Diess war um so wahrscheinlicher, da die Citronensäure schon allein die bekannten Veränderungen erleidet, und da aus ganz ähnlichen Gründen vermuthlich die Bildung des Weinsteinäthers so schwer oder gar nicht gelingt.

Ich suchte, wenn eine solche Zersetzung zu Stande käme und das neue Product aus der Säure im Stande wäre, sich mit dem Aether zu vereinigen, diese Zersetzung noch weiter zu

treiben, und destillirte im Sandbade ein Gemenge von ½ Pfund Citronensäure, ½ Pfund Alkohol und ½ Pfd. concentrirter Schwefelsäure. Das Gemenge wurde ungefähr 4 Stunden lang destillirt, während die übergegangene Flüssigkeit immer wieder zurückgegossen wurde. Zuletzt ging fast nur noch Schwefeläther, mit wenig Alkohol vermischt, über, und die Masse hatte sich sehr dunkelbraun gefärbt. Durch Vermischen mit Wasser sonderte sich eine grosse Menge ziemlich stark gefärbten Aethers ab, welcher mit Wasser gewaschen wurde, bis er nicht mehr sauer reagirte. In Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und über Schwefelsäure unter der Luftpumpe vom Weingeiste befreit, stellte er eine gelbliche Flüssigkeit dar, welche dem gewöhnlichen Citronenäther sehr ähnlich war. Ihr Siedepunct lag über 230°, und sie konnte ohne Zersetzung nicht destillirt werden; daher war es auch unmöglich, das specifische Gewicht des Dampfes zu bestimmen. In dem Hess'schen Apparat verbrannt, welcher sich namentlich zur Analyse dieser nicht ganz flüchtigen Flüssigkeiten eignet, gab sie folgende Resultate:

1) 0,370 Gr. gaben 0,750 Gr. Kohlensäure, 0,234 Gr. Wasser:

56,03% C 7,02% H.

2) 0,299 Gr. gaben 0,608 Gr. Kohlensäure, 0,186 Gr. Wasser:

56,23% C 6,90% H.

Berechnet man aus diesen Zahlen eine Formel, so findet man $C_8 H_{12} O_4$, denn diese giebt:

8C	611,48	=	56,28
12H	74,87	=	6,89
4O	400,00	=	36,83
	1086,35.		

Es ist diess also eine Verbindung von Aethyloxyd mit einer Säure, welche die Zusammensetzung der Aconitsäure besitzt $C_4 H_2 O_3$.

Es war zu erwarten, dass die Citronensäure, welche schon allein durch die Einwirkung einer höheren Temperatur eine Säure von dieser Zusammensetzung zu erzeugen im Stande ist, diese Säure auch bilden kann bei der Aetherification des Alkohols unter Beihülfe von Schwefelsäure.

Wir sehen also, dass der Beweis, welchen Hr. Dumas aus der Zusammensetzung des von ihm untersuchten Aethers für die Constitution der Citronensäure abzuleiten sucht, in der That kein Beweis ist; denn wir kennen in diesem Augenblicke 3 Aetherarten, welche alle 3 auf den Namen eines Citronenäthers Anspruch machen könnten. Der wahre Citronenäther ist ohne Zweifel der, welchen Hr. Malaguti zuerst untersucht hat und der durch die Formel $C_4H_4O_4 + C_4H_{10}O_1$ ausgedrückt wird. Der zweite Aether würde der des Hrn. Dumas sein, welcher die Formel $C_{12}H_{10}O_{11} + 3C_4H_{10}O_1$ repräsentirt. Der dritte würde der eben angeführte sein, den wir seiner Zusammensetzung nach als eine Verbindung von Aethyloxyd mit Aconitsäure oder einer mit dieser isomerischen zu betrachten haben.

Wahrscheinlich ist es, dass sich alle diese 3 Aetherarten nach einander bilden können und dass die letzterwähnte noch nicht das letzte Product der Reaction ist; es gelang mir wenigstens, durch noch länger fortgesetzte Destillation, einen Aether von anderer Zusammensetzung zu erhalten, welcher sich am meisten dem Brenzcitronenäther von Malaguti nähert.

0,301 Gr. desselben gaben bei der Analyse:

0,629 Gr. Kohlensäure und
0,197 Gr. Wasser.

Diess sind 57,78% Kohlenstoff, 7,27% H.

Die Formel $C_9H_{14}O_4$ giebt:

9C	687,915	58,53
14H	87,356	7,43
4O	400,000	34,04
	1175,271	100,00.

Ein genaueres Studium der Veränderungen, welche die Citronensäure durch die Einwirkung höherer Temperatur erleidet, wird auch wahrscheinlich hierüber einen vollkommenen Aufschluss liefern.

Nachschrift. Herr Crasso hat in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Liebig eine Untersuchung über diesen Gegenstand ausgeführt und darin gleichfalls den eben angeführten Aether beschrieben, den er, obwohl auf eine andere Weise, erhalten und analysirt hat. Wir theilen in Nachstehendem einen Auszug

aus seiner Abhandlung mit, welche eine jede fernere Untersuchung über diesen Gegenstand überflüssig zu machen scheint.

XLIII.

Untersuchungen über das Verhalten der Citronensäure in höherer Temperatur und die daraus hervorgehenden Producte.

Von

GUSTAV LUDWIG CRASSO aus Meissen.

Auszug aus einer in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 34. S. 53 enthaltenen Abhandlung.

Die über diesen Gegenstand vorliegenden Arbeiten verdanken wir Lassaigne, Dumas, Baup, Robiquet, Dahlström und Berzelius.

Lassaigne*) entdeckte zuerst als Product der trocknen Destillation der Citronensäure eine Brenzcitronensäure, deren Zusammensetzung von Dumas **) bestätigt wurde. Boullay beobachtete später die Erzeugung von Aceton. Baup ***) beschrieb 2 isomerische Säuren, eine in Wasser schwer lösliche, von ihm *acide citricique*, und eine leicht lösliche, *acide citribique* genannt, welche letztere er mit der von Lassaigne und Dumas untersuchten für identisch hielt. Die erstere untersuchte er ausführlich, von letzterer führt er indessen nur an, dass ihr Silbersalz krystallisirbar sei und 1 At. Wasser enthalte. Baup beobachtete zugleich, dass beim Erhitzen der Citronensäure bis zum Auftreten empyreumatischer Producte eine dritte in dem Rückstande befindliche Säure sich bilde, welche er mit dem Namen *acide citridique* bezeichnete. Diese letztere Säure ist auch von Dahlström einer Untersuchung unterworfen worden, und Berzelius schloss aus dem Verhalten des Natronsalzes derselben, dass sie Aconitsäure sei.

Aus Robiquet's †) gründlicher Arbeit geht endlich her-

---

*) *Annal. de chim. et de phys. T. XXI. pag. 100.*

**) Ann. der Pharm. Bd. VIII. Heft 1.

***) Ann. der Pharm. Bd. XIX. Heft 1.

†) Ann. der Pharm Bd. XXV. S. 146.

vor, dass sich bei der trocknen Destillation der Citronensäure ausser den obigen Producten noch Aceton, Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickele.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich zwar die Existenz dreier bei diesem Zersetzungsprocess auftretender Säuren, ohne dass indess ein genügender Zusammenhang unter denselben, so wie der Citronensäure, daraus zu entnehmen wäre.

Hr. Crasso wendete, da nach Robiquet's Beobachtung die Citronensäure bei rascher Destillation nur wenig Rückstand hinterlässt, immer geringe Quantitäten von 70 bis 80 Gr. an, welche in ungefähr 10 Minuten zerlegt wurden. Die Producte wurden in einem Liebig'schen Kühlapparat, der unmittelbar an die Retorte gebracht worden war, condensirt.

Die schmelzende Säure verliert zuerst unter starkem Aufwallen Krystallwasser, bald zeigen sich weisse Nebel im Halse, welche aus Aceton und Kohlenoxydgas bestehen. Unterbrach man jetzt die Einwirkung der Hitze, so fand sich, dass der Rückstand fast nur Citronensäure war, und zwar lieferten bei der Analyse der daraus abgeschiedenen Krystalle:

0,830 der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 1,114 Kohlensäure und 0,310 Wasser.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

		Ber.	Gef.
12 At. Kohlenstoff	917,220	37,94	37,29
16 — Wasserstoff	99,836	4,13	4,15
14 — Sauerstoff	1400,000	57,93	58,56
	2417,056	100 00	100,00.

Diess ist genau die Formel der bei 100° getrockneten Citronensäure, nämlich $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O$.

Ausserdem blieb noch eine kleine Quantität einer unkrystallisirbaren Mutterlauge zurück, wenn die Citronensäure aus dem Rückstande herauskrystallisirt war.

Wird die Citronensäure weiter sehr rasch erhitzt, so nehmen die weissen Nebel allmählig ab und die gasförmigen Destillationsproducte verlieren ihre Entzündlichkeit. Eine saure farblose Flüssigkeit geht über, welche viel Aceton enthält. Sobald die weissen Nebel gänzlich aufhören, erkennt man an den ölartigen Streifen, welche an dem Halse der Retorte herabfliessen, die Bildung eines neuen flüssigen Destillationsproductes.

Ein neuer Zersetzungsprocess tritt jetzt ein. Ob derselbe durch die höhere Temperatur bedingt werde, oder ob die Citronensäure eine gänzliche Umänderung erlitten habe, konnte nur aus der Untersuchung des Rückstandes hervorgehen. Sobald jene öligen Streifen sich zeigten, wurde der gelbliche Rückstand in wenig Wasser gelöst. Selbst nach mehreren Tagen zeigten sich bei sehr niedriger Temperatur keine Krystalle von Citronensäure. Die Flüssigkeit wurde bis zur Krystallhaut eingedampft, mit Aether übergossen, welcher sehr wenig unveränderte Citronensäure zurückliess und nach der Verdunstung eine Säure von körnig krystallinischem Aussehen hinterliess. Da ich mich überzeugt hatte, dass die krystallisirte Citronensäure, in Weingeist gelöst, keinen Aether bildet, wenn salzsaures Gas hineingeleitet wird, so wurde die aus der ätherischen Auflösung erhaltene Säure in 5 Theilen Alkohol aufgelöst, und so lange trocknes salzsaures Gas hineingeleitet, als dieses absorbirt wurde. Wasser schied daraus Aether als eine schwere ölige Flüssigkeit ab. Dieser wurde durch eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat zerlegt, das gebildete Kalisalz mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Säure enthielt, wurde eingedampft und erstarrte zu einer blättrig-krystallinischen Masse. Eine ätherische Auflösung derselben hinterliess beim langsamen Verdunsten die freie, fast farblose Säure in warzig-körniger Form.

Die Elementaranalyse derselben gab die folgenden Resultate:

I. 0,484 gaben 0,728 Kohlensäure und 0,167 Wasser.

II. 0,476 — 0,715 — — 0,163 —

Diess entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	41,58	41,53
Wasserstoff	3,83	3,80
Sauerstoff	54,59	54,67,

woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet:

4 At. Kohlenstoff	305,74	41,84
4 — Wasserstoff	24,95	3,41
4 — Sauerstoff	400,09	54,75
	730,78	100,00.

Zur Ausmittelung des Atomgewichtes wurde das Silber-

salz dieser Säure angewendet, dessen Darstellung weiter unten beschrieben ist.

0,416 des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliessen 0,268 Silber = 0,288 Silberoxyd; hieraus ergiebt sich als Atomgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen Säure die Zahl 645,18.

Durch das Silberoxyd ist ein At. Wasser ersetzt worden, und das berechnete Atomgewicht hat die Zahl 618,11; ihre Formel ist daher $C_4 H_2 O_3 + H_2 O$.

Die Säure stimmt so vollkommen mit der aus dem *Aconitum Napellus* überein, dass daraus unzweifelhaft hervorgeht, die Aconitsäure sei als Brenzcitronensäure anzusehen; ihre Bildung lässt sich auf folgende Weise erklären:

1 At. Aconitsäure	$C_4 H_4 O_4$
1 — Aceton	$C_3 H_6 O_1$
4 — Kohlenoxyd	$C_4 — O_4$
1 — Kohlensäure	$C — O_2$
1 At. wasserfreie Citronensäure	$C_{12} H_{10} O_{11}$.

Brenzcitronensäure und Aconitsäure bleiben als warzige Reste aus der ätherischen Auflösung zurück. Eine bestimmte Form war nicht zu entdecken. Sie ist leicht in Wasser, Aether und Alkohol auflöslich und schmilzt ohne Zersetzung; weiter erhitzt, bildet sich eine neue Brenzsäure, ein empyreumatisches Oel, während eine schwarze, pechartige Masse zurückbleibt, die bei weiterer Erhitzung eine voluminöse Kohle zurücklässt*).

Der aconitsaure Aether bildet eine farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem, dem Calmusöl ähnlichem Geruch, sehr bitter im Geschmack. Spec. Gew. 1,074 bei 14°, Siedepunct 236°. In der Siedehitze wird der Aether grossentheils zerlegt, nur eine kleine Menge geht unzersetzt über.

0,580 des rectificirten aconitsauren Aethyloxyds gaben bei der Analyse 1,161 Kohlensäure und 0,383 Wasser. Es besteht also in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	55,34
Wasserstoff	7,33
Sauerstoff	37,33
	100,00.

*) Buchner d. J. machte an der aus *Aconitum Napellus* dargestellten Säure dieselbe Beobachtung.

Die Formel $\overline{At}$, Ae O giebt folgende Zahlen: *)

8 At.	Kohlenstoff	611,48	56,29
12 —	Wasserstoff	74,87	6,89
4 —	Sauerstoff	400,00	36,82
		1086,35	100,00.

Das Kalisalz war nicht deutlich krystalli-irt zu erhalten, eben so das Ammoniak- und Natronsalz; sie sind leicht in Wasser und Alkohol auflöslich.

Aconitsaurer Baryt bildet sich als gallertartiger Niederschlag, wenn ein Ueberschuss von Barytwasser zur freien Säure gesetzt wird. Er verwandelt sich nicht, wie Buchner d. J. beobachtet hat, in krystallinische Blättchen, sondern bildet nach dem Trocknen eine amorphe Masse.

Das aconitsaure Silberoxyd erhält man als einen weissen, in Wasser nicht ganz unauflö-lichen Niederschlag, wenn salpetersaures Silberoxyd mit einem auflöslichen Salze dieser Säure vermischt wird. Beim Erhitzen verbrennt es mit einer Art Verpuffung, wobei es blumenkohlähnlich auswächst.

Bei einer Elementarverbrennung wurde von 0,718 des Silbersalzes erhalten 0,382 Kohlensäure und 0,045 Wasser. 100 Theile dieses Salzes enthalten aber nach der oben angegebenen Bestimmung 69,21 Silberoxyd; die procentische Zusammensezzung ist demnach:

Kohlenstoff	14,71
Wasserstoff	0,69
Sauerstoff	15,39
Silberoxyd	69,21.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_4H_2O_3 + AgO$ durch folgende Berechnung:

4 At.	Kohlenstoff	305,74	14,76
2 —	Wasserstoff	12,48	0,60
3 —	Sauerstoff	300,00	14,51
1 —	Silberoxyd	1451,61	70.13
		2069,83	100,00.

*) Man sieht, dass dieser Aether, den Hr. Crasso durch Aetherification des Alkohols mittelst der Aconitsäure selbst und des salzsauren Gases erhielt, genau derselbe ist, den ich aus der Citronensäure auf die oben angeführte Weise dargestellt habe.

R. F. Md.

Während sich die öligen Streifen am Halse der Retorte zeigen, entwickelt sich ausser Kohlensäure und Wasser eine ölige Flüssigkeit, die im ersten Destillat untersinkt und nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Man bemerkt dabei ein schaumiges Sieden der Masse, welche zugleich immer dunkler wird. Später zeigen sich gelbe Dämpfe, von einem empyreumatischen Oele herrührend. Die Destillation muss dann unterbrochen werden. Ich benutzte das saure, in einer trocknen Vorlage für sich aufgefangene Product. Nach der Destillation ist der Körper ölig, sinkt im Wasser zu Boden, scheidet sich aus demselben nur zum Theil wieder ab, wenn er damit geschüttelt wird; dieses wird dabei sehr sauer. Langsam erkaltet, bildet er sternförmige Krystalle, welche man durch Pressen zwischen Filtrirpapier bei 100° von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Die letzten Spuren der ölartigen Flüssigkeit entfernt man dadurch, dass man die Krystalle zwischen neues Filtrirpapier bringt, welches mit absolutem Weingeiste getränkt ist.

Die so gereinigten farblosen Krystalle verlieren bei 100° nichts an ihrem Gewichte.

0,551 gaben 0,934 Kohlensäure und 0,232 Wasser. Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	46,86
Wasserstoff	4,67
Sauerstoff	48,47
	100,00.

Hieraus geht die von Baup für die Citricicsäure angegebene Formel hervor, nämlich:

5 At. Kohlenstoff	382,17	46,62
6 — Wasserstoff	37,43	4,56
4 — Sauerstoff	400,00	48,82
	819,60	100,00.

Dieselbe Säure erhält man in Form einer krystallinischen Kruste, wenn das ölige Product der Destillation in dem doppelten Volumen absoluten Weingeistes aufgelöst und einige Stunden stehen gelassen wird. In der wässerigen Auflösung dieser so erhaltenen Säure bildeten sich beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit regelmässige Krystalle von derselben Form, wie sie Baup für die Citricicsäure angiebt.

Diese Säure ist also ein Zersetzungsproduct der Brenzcitronen- oder Aconitsäure; ich nenne sie daher statt Citricicsäure *Brenzaconitsäure* oder *Itaconsäure*. Man erhält sie, wenn die Aconitsäure in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt wird, als eine ölige, schnell erstarrende Flüssigkeit in der Vorlage. Am bequemsten bekommt man sie, wenn man die Citronensäure in einer Retorte so erhitzt, dass nur der Boden derselben erwärmt wird. Das Destillat erstarrt beim Herausfliessen aus dem Kühlrohr und giebt, in Wasser aufgelöst, eine grosse Menge ziemlich reiner Krystalle. Durch Umkrystallisiren in Aether und Alkohol wird sie gereinigt.

0,556, bei 100° getrocknet, gab 0,937 Kohlensäure, 0,235 Wasser.

Kohlenstoff	46,580
Wasserstoff	4,676
Sauerstoff	48,744
	100,000.

Diess stimmt genau mit der schon oben angegebenen Formel $C_5 H_6 O_4$ überein.

Zur Bestimmung ihres Atomgewichtes wurde das Silbersalz, dessen Bereitung später angegeben ist, angewendet.

0,510 des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliessen 0,318 Silber = 65,919 p. C. Silberoxyd. Hiernach ergiebt sich als Atomgewicht der mit dem Silberoxyd verbundenen Säure die Zahl 750,58, indem das Silberoxyd 1 At. Wasser ersetzt. Die theoretische Zusammensetzung der Itaconsäure lässt sich daher durch die Formel

$$C_5 H_4 O_3 + H_2 O$$

ausdrücken. Ihr aus diesem Verhältnisse hervorgehendes Atomgewicht im wasserfreien Zustande hat die Zahl 707,12, und ihr Symbol ist $\overline{It}$.

Bei der Bildung dieser Säure aus der Aconitsäure zerlegen sich 3 At. Aconitsäure in 2 At. Itaconsäure und in 2 At. Kohlensäure. $C_{12} H_{12} O_{12} = 2\ (C_5 H_6 O_4) + C_2 O_4$.

Die Krystallform und die Eigenschaften der Itaconsäure hat bereits Baup unter dem Namen Citricicsäure beschrieben. Wird die Säure bis zum Siedepunct erhitzt, so bildet sich eine neue eigenthümliche Säure.

Der itaconsaure Aether ist von Malaguti schon unter-

sucht. Er ist eine farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, bitterem Geschmack. Spec. Gew. 1,030 bei 15°, Siedepunct 227°. Er destillirt fast unverändert über.

0,563 des rectificirten Aethers gaben 1,170 Kohlensäure und 0,382 Wasser.

100 Theile enthalten daher:

Kohlenstoff	57,46
Wasserstoff	7,53
Sauerstoff	35,01
	100,00.

Die Formel $\overline{It}$, Ae O giebt die Zahlen: *)

9 At. Kohlenstoff	687,915	58,58
14 — Wasserstoff	87,356	7,43
4 — Sauerstoff	400,000	34,09
	1175,271	100,00.

Die Salze hat Baup unter dem Namen citricicsaure Salze beschrieben; ich habe folgende untersucht.

Das Kalisalz ist in Wasser leicht auflöslich, krystallisirt in kleinen glänzenden Blättern.

0,538 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,039 Wasser = 7,08 p.C.

0,499 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,259 schwefelsaures Kali = 28,06 p.C. Kali.

Diess giebt als Atomgewicht die Zahl 2101,99. Demnach ist das bei 100° getrocknete Salz nach der Formel $2\overline{It}$, KO, H_2O zusammengesetzt, woraus sich berechnet:

1 At. Kali	589,92	27,87
2 — Säure	1414,24	66,81
1 — Wasser	112,48	5,32
	2116,64	100,00.

Der Wasserverlust von 7,08 p.C. ist für 1 At. Wasser höher als er der Rechnung nach sein sollte, zu niedrig aber für 2 At. Das lufttrockene Salz hat daher die Formel $2\overline{It}$, KO, H_2O + aq.

Das neutrale Barytsalz krystallisirt in zarten sternförmigen

*) Es scheint diess also derselbe Aether zu sein, welchen ich oben gleichfalls angeführt habe. R. F. Md.

Fäden, beim Erhitzen bläht es sich auf und verliert bei 100° kein Wasser.

0,515 des trocknen Salzes gaben 0,431 schwefelsauren Baryt = 54,92 Baryt.

Das Atomgewicht des Salzes ist daher 1742,40; daraus lässt sich die Formel $\dot{\text{It}}$, Ba O + aq ableiten, die Rechnung giebt:

1 At. Baryt	956,88	53,85
1 — Säure	707,12	39,80
1 — Wasser	112,48	6,35
	1776,48	100,00.

Das saure Salz bildet keine deutlichen Krystalle.

Das neutale Strontiansalz ist dem Barytsalz sehr ähnlich, verliert bei 100° nichts am Gewicht.

0,465 gaben 0,377 schwefelsauren Strontian = 45,69 Strontian, Atomgewicht 1413,39. Die Formel $\dot{\text{It}}$, Sr O + aq giebt:

1 At. Strontian	647,29	44,13
1 — Säure	707,12	48,20
1 — Wasser	112,48	7,67
	1466,89	100,00.

Das Kalksalz wurde nicht in regelmässigen Krystallen erhalten. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der freien Säure keinen Niederschlag hervor. Erst nach Zusatz von Ammoniak fällt die Verbindung als weisses, in heissem Wasser fast unlösliches Pulver, welches ein Ueberschuss von Ammoniak auflöst. Es verbrennt mit einer Art Verpuffung, wobei es wurmförmig auswächst.

0,510 gaben 65,919 p. C. Silberoxyd. Atomgewicht des Salzes 2202,12.

0,780 gaben 0,495 Kohlensäure, 0,086 Wasser.

Kohlenstoff	17,564
Wasserstoff	1,225
Sauerstoff	15,292
Silberoxyd	65,919
	100,000.

Die Formel $\dot{\text{It}}$, Ag. O giebt folgende Zahlen:

5 At. Kohlenstoff	382,175	17,657
4 — Wasserstoff	24,959	1,154
3 — Sauerstoff	300,000	14,057
1 — Silberoxyd	1451,610	67,132
	2158,744	100,000.

Beim Erhitzen der Itaconsäure bildet sich eine neue, welche ich *Citraconsäure* zu nennen vorschlage. Das ölige Product der Destillation der Citronensäure wird bis zum Sieden erhitzt. Es gehen 2 Flüssigkeiten über, von denen die obere Wasser, die untere die neue Säure ist. Destillirt man diese noch einmal um, bis der Siedepunct constant ist, so erhält man sie wasserfrei. Sie besitzt einen herben, sauren Geschmack, sinkt im Wasser unter, ist erst nach längerer Zeit der Berührung darin vollständig auflöslich. Gleiche Volumina Wasser und Säure bilden eine sehr dicke Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,247 bei 14°. Sie verdampft schon bei 90°, siedet bei 212°.

0,678 der vollkommen wasserfreien Säure gaben 1,330 Kohlensäure und 0,225 Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	54,24
Wasserstoff	3,67
Sauerstoff	42,09
	100,00.

Hiernach berechnet sich:

5 At. Kohlenstoff	382,17	54,12
4 — Wasserstoff	24,95	3,53
3 — Sauerstoff	300,00	42,35
	707,12	100,00.

Zur Ausmittelung ihres Atomgewichts wurden das wasserfreie Silber-, Blei- und Barytsalz verwendet. Die Darstellung dieser Salze ist unten angegeben.

I. 0,404 Silbersalz gaben 0,251 Silber = 66,70 p.C. Silberoxyd. Diess giebt als Atomgewicht die Zahl 724,17.

II. 0,551 neutrales citraconsaures Bleioxyd hinterliessen beim Verbrennen 0,355 Rückstand. Dieser bestand aus 0,144 Metall und 0,211 Bleioxyd; darnach berechnet sich der Gehalt an Bleioxyd auf 66,60. Hieraus folgt als Atomgewicht die Zahl 699,51.

III. 0,631 neutraler citraconsaurer Baryt gaben 0,550 schwe-

felsauren Baryt = 57,21 Baryt. Hiernach berechnet sich die Zahl 715,40. Die theoretische Formel ist daher $C_5 H_4 O_3$, das Atomgewicht also dasselbe wie das der Itaconsäure 707,12, Symbol $\overline{Ct}$. An der feuchten Luft zieht sie schnell Wasser an, erstarrt zu einem krystallinischen Körper, welcher später zerfliesst, indem er fortwährend Wasser anzieht. Bei 50° getrocknet und zwischen Fliesspapier ausgepresst, kann man die Krystalle rein erhalten. Sie sind vierseitige Säulen, lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether auf. Bei 80° schmelzen sie, darüber verdampfen sie vollständig, indem zuerst Wasser, sodann die wasserfreie Säure übergeht.

0,794 der reinen Krystalle gaben 1,331 Kohlensäure und 0,329 Wasser, sie enthalten mithin in 100 Theilen:

Kohlenstoff	46,24	
Wasserstoff	4,60	
Sauerstoff	49,16.	
Berechnet man hiernach		
5 At. Kohlenstoff	382,17	46,62
6 — Wasserstoff	37,43	4,56
4 — Sauerstoff	400,00	48,82
	819,60	100,00,

so erhält man als theoretischen Ausdruck ihrer Zusammensezzung die Formel $C_5 H_4 O_3 + H_2 O$.

In den Salzen wird also 1 At. Wasser ersetzt, mit Ausnahme des Ammoniaks, welches wasserfrei sich mit der wasserfreien Säure vereinigt.

Die Citraconsäure konnte nicht durch Wasser im Augenblicke des Freiwerdens aus ihren Verbindungen in Itaconsäure verwandelt werden. Es ist kein Zweifel, dass sie dieselbe ist, welche Robiquet beschrieben und analysirt hat.

Das citraconsaure Aethyloxyd wurde wie das aconitsaure dargestellt, seine Eigenschaften stimmen genau mit dem itaconsauren. 0,328 des rectificirten Aethers lieferten bei der Analyse 0,685 Kohlensäure und 0,222 Wasser; darnach ergiebt sich die procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	57,74
Wasserstoff	7,51
Sauerstoff	34,75
	100,00.

Die Formel $\overline{Ct}$, Ae O giebt folgende Zahlen:

9 At.	Kohlenstoff	687,915	58,53
14 —	Wasserstoff	97,356	7,43
4 —	Sauerstoff	400,000	34,04
		1185,271	100,00.

Wasserfreies Ammoniak wird von der wasserfreien Säure unter Wärmeentwickelung stark absorbirt. Das Ganze bildet zuletzt eine gelbe zähe Masse, die nach dem Erkalten glasartig spröde wird, leicht in Alkohol und Wasser löslich und hygroskopisch ist.

I. 0,586, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 1,001 $\ddot{C}$ und 0,303 $\dot{H}$.

II. 0,575 derselben Substanz gaben 0,989 $\ddot{C}$ und 0,281 $\dot{H}$.

III. 0,704 gaben 68 CCM. Stickstoff bei 15°, 0,74 M. B. = 11,60 p. C.N.

	I.	II.
Kohlenstoff	47,23	47,90
Wasserstoff	5,74	5,42
Stickstoff	11,60	11,60
Sauerstoff	35,43	35,08
	100,00	100,00.

Die Formel $2\,\overline{Ct}$, $N_2 H_6$ giebt folgende Zahlen:

10 At.	Kohlenstoff	764,28	46,92
14 —	Wasserstoff	87,35	5,36
2 —	Stickstoff	177,04	10,88
6 —	Sauerstoff	600,00	36,84
		1628,67	100,00.

Wird das wasserfreie Salz in Wasser aufgelöst, so krystallisirt es in kleinen glänzenden Blättchen. Dieselbe Verbindung erhält man durch Neutralisation der Säure mit wässerigem Ammoniak: 0,555 des lufttrocknen Salzes gaben 0,823 $\ddot{C}$ und 0,306 $\dot{H}$. Der Stickstoff verhielt sich zu der Kohlensäure wie 1 zu 10 und wie 1 zu 9. Hieraus folgt 10 At. Kohlenstoff auf 2 At. Stickstoff, also:

Kohlenstoff	41,01
Wasserstoff	6,12
Stickstoff	9,16
Sauerstoff	43,71
	100,00.

Hieraus berechnet sich:

10 At.	Kohlenstoff	764,28	39,55
18 —	Wasserstoff	112,31	5,81
2 —	Stickstoff	177,04	9,16
8 —	Sauerstoff	800,00	45,48
		1853,63	100,00.

Das lufttrockene, saure krystallisirte Salz ist also $2\,\overline{Ct}$, N_2H_8O, H_2O.

Das neutrale Kalisalz ist leicht in Wasser auflöslich, trocknet zu einer pulverigen Masse ein; das saure bildet kleine glänzende, blättrige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das saure und neutrale Natronsalz trocknet zu einer weissen pulverförmigen Masse ein.

Das saure Talkerdesalz bildet einen durchscheinenden, strahlig-krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Körper.

Das neutrale Kalksalz ist eine in Wasser leicht auflösliche amorphe Masse, welche effloreseirt. Das saure Salz krystallisirt in Säulen des 2 und 1gliederigen Systems.

0,753 des lufttrocknen Salzes gaben 0,287 schwefelsauren Kalk = 16,21 p.C. Kalk. Darnach berechnet sich für das Atomgewicht des Salzes die Zahl 2249,19.

Die Formel $2\,\overline{Ct}$, CaO, $H_2O + 3$ aq. giebt folgende Zusammensetzung:

1 At.	Kalk	365,02	16,37
2 —	Säure	1414,24	63,44
1 —	Hydratwasser	112,48	5,04
3 —	Krystallwasser	337,44	15,15
		2229,18	100,00.

Wird das Salz bei 100° getrocknet, so zerfällt es zu weissem Pulver und verliert 6,64 p.C. Wasser, was 1 At. entspricht, denn von 0,753 fand ein Gewichtsverlust von 0,050 statt.

0,703 desselben bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,287 schwefelsauren Kalk = 16,95 p.C. Kalk. Das Atomgewicht des Salzes hiernach berechnet ist = 2099,70.

Nach der Formel $2\,\overline{Ct}$, CaO, $H_2O + 2$ aq. müsste erhalten worden sein:

1 At. Kalk	365,02	17,22
2 — Säure	1414,24	66,81
1 — Hydratwasser	112,48	5,31
2 — Krystallwasser	224,96	10,66
	2116,70	100,00.

Wird das Salz einer Temperatur von + 120° ausgesetzt, so verliert es 15,54 p. C., was 3 At. Wasser entspricht.

0,753 verloren hierbei 0,117 Wasser.

0,636 des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,287 schwefelsauren Kalk = 18,79 p. C. Kalk. Hieraus folgt als Atomgewicht die Zahl 1899,50.

Nach der Formel 2 $\overline{Ct}$, Ca O, H_2O berechnet sich:

1 At. Kalk	365,02	19,29
2 — Säure	1414,24	74,75
1 — Hydratwasser	112,48	5,96
	1891,74	100,00.

Beim Erhitzen bis zu 140° schwärzt sich das saure Salz, indem es Säure verliert. Vor dem Verbrennen bläht es sich zu einer braunen Masse auf.

Das neutrale Barytsalz ist ein weisses krystallinisches Pulver, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Seine Formel ist $\overline{Ct}$, Ba O.

		Ber.	Gef.
1 At. Baryt	956,88	57,49	57,21
1 — Säure	707,12	42,51	42,79.

Das saure Salz krystallisirt in grossen festen Warzen, aus kleinen seidenglänzenden Krystallen bestehend; bläht sich beim Verbrennen auf; verliert bei 100° kein Wasser.

Von 0,766 wurde 0,432 schwefelsaurer Baryt = 37,01 Baryt erhalten, die Atomenzahl des Salzes ist hiernach 2585,39.

Diess giebt nach der Formel 2 $\overline{Ct}$, Ba O, H_2O + aq. folgende Zahlen:

1 At. Baryt	956,88	36,86
2 — Säure	1414,24	55,74
1 — Hydratwasser	112,48	3,70
1 — Krystallwasser	112,48	3,70
	2596,08	100,00.

Das neutrale Strontiansalz effloreseirt stark und konnte

nicht gut krystallisirt erhalten werden. Das saure bildet grosse farblose glasglänzende Krystalle.

0,462 lufttrocknes Salz gaben 0,214 schwefelsauren Strontian = 26,10 Strontian. Das Atomgewicht hiernach berechnet ist 2479,30. Diess giebt nach der Formel $2\,\overline{Ct}, Sr.\,O, H_2O$ + aq. die Zahlen:

1 At.	Strontian	647,29	25,77
2 —	Säure	1414,24	57,80
1 —	Hydratwasser	112,48	4,47
3 —	Krystallwasser	337,44	11,96
		2511,45	100,00.

Bei 100° werden die Krystalle milchweiss und verlieren 26,19 p.C. Bei 120° entweicht Säure.

Salpetersaures Silberoxyd bringt in der Auflösung der Säure erst nach Zusatz von Ammoniak einen fast gallertartigen Niederschlag hervor, der in kochendem Wasser leicht, schwer in kaltem Wasser auflöslich ist. Aus der kochenden Auflösung krystallisirt es in langen glänzenden Nadeln, es verliert nichts bei 100°, verbrennt mit einer kleinen Verpuffung.

0,404 hinterliessen 0,251 Silber = 66,70 p.C. Silberoxyd; hiernach ist das Atomgewicht desselben 2176,36.

Ferner gaben 0,514 desselben Salzes 0,316 Kohlensäure und 0,068 Wasser. Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	16,99
Wasserstoff	1,47
Sauerstoff	14,84
Silberoxyd	66,70
	100,00.

Daraus folgt die Formel $\overline{Ct}.\,AgO$ und die Zahlen:

5 At.	Kohlenstoff	382,17	17,65
4 —	Wasserstoff	24,95	1,15
3 —	Sauerstoff	300,00	13,96
1 —	Silberoxyd	1451,61	67,24
		2158,78	100,00.

Die von dem Silbersalze abfiltrirte Flüssigkeit bildet kleine durchsichtige, diamantglänzende Krystalle, sechsseitige Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems. Beim Verbrennen schleudern sie Silber umher; bei 100° werden sie undurchsichtig und verlieren 4,20 p.C. = 1 At. aq.

0,167 dieser Krystalle verloren hierbei 0,007 Wasser und hinterliessen 0,098 Silber = 63,02 p. C. Silberoxyd; das Atomgewicht des Salzes hat hiernach die Zahl 2303,42. Diess giebt in 100 Theilen:

Silberoxyd	63,02
Säure	32,78
Wasser	4,20.

Nach der Formel $\overline{Ct}$, Ag O + aq. berechnet sich:

1 At. Silberoxyd	1451,61	63,91
1 — Säure	707,12	31,14
1 — Wasser	112,48	4,95
	2271,21	100,00.

Die Auflösung des Salzes in wässerigem Ammoniak trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer durchsichtigen zähen Masse, welche in Wasser leicht löslich ist.

Mit Bleioxyd bildet die Säure drei neutrale und ein basisches Salz. Wird zu einer wässerigen Auflösung der Säure, die etwas Ammoniak enthält, neutrales essigsaures Bleioxyd gesetzt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher in kochendem Wasser ein wenig auflöslich ist und sich meist in krystallinisches Pulver verwandelt. Diess wird kochend heiss filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Bei 100° verliert es nichts, darüber erhitzt, schwärzt es sich und verbrennt ruhig. Es enthält 66,6 p. C. Bleioxyd, Atomgew. 2094,01.

Die Formel $\overline{Ct}$, Pb O giebt folgende Zusammensetzung:

1 At. Bleioxyd	1394,50	66,30
1 — Säure	707,12	33,70
	2101,62	100,00.

Aus der kochend abfiltrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten ein leichtes voluminöses Pulver, das in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht auflöslich ist. Getrocknet zeigt es nichts Krystallinisches und bläht sich vor dem Verbrennen auf.

0,095 des lufttrockenen Salzes hinterliessen 0,033 Blei und 0,025 Bleioxyd = 0,0605 Bleioxyd = 63,68 p. C. Das hierdurch gefundene Atomgewicht ist 2189,81.

Nach der Formel $\overline{Ct}$ Pb O + aq. ist die berechnete Zusammensetzung:

1 At. Bleioxyd	1394,50	63,12
1 — Säure	707,12	31,93
1 — Wasser	112,48	4,95
	2214,10	100,00.

Setzt man zu neutralem citraconsaurem Ammoniak neutrales essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder auflöst, nach einigen Augenblicken aber als unlösliches krystallinisches Pulver sich wieder abscheidet. Er ist das beschriebene wasserfreie Bleisalz. Trocknet man indessen den Niederschlag, ohne ihn vorher erwärmt zu haben, so erhält man einen durchsichtigen, gelblichen, gummiartigen Körper, welcher bei 100° unter Wasserverlust undurchsichtig wird; vor dem Verbrennen bläht er sich auf.

0,776 verloren bei 100° 0,072 Wasser = 9,27 p.C. und hinterliessen 0,463 Bleioxyd = 59,66 p. C. Die Atomenzahl ist hiernach 2337,49.

Diess giebt in 100 Theilen:

Bleioxyd	59,66
Säure	31,07
Wasser	9,27
	100,00.

Aus der Formel $\overline{Ct}$, Pb O + 2 aq. geht hervor:

1 At. Bleioxyd	1394,50	59,89
1 — Säure	707,12	30,45
2 — Wasser	224,96	9,66
	2326,58	100,00.

Das basische Salz wird durch die Fällung eines neutralen oder sauren citraconsauren Salzes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhalten; ein weisses, in Wasser fast unlösliches krystallinisches Pulver.

1,326 gaben 0,712 Blei und 0,238 Bleioxyd = 1,054 Bleioxyd; diess entspricht 79,48 p.C. Das gefundene Atomgewicht ist daher 3509,09.

Die berechnete Zusammensetzung nach der Formel $\overline{Ct}$, 2 Pb O ist:

		Ber.	Gef.
2 At. Bleioxyd	2789,00	79,77	79,48
1 — Säure	707,12	20,23	20,52
	3496,12	100,00	100,00.

Das Zinn- und Quecksilberoxydulsalz sind weisse, in Wasser schwer lösliche Niederschläge, das neutrale Nickeloxydsalz eine grüne gummiartige Masse; das saure Salz bildet grüne Krusten. Das Kobaltoxydsalz ist roth, körnig, krystallinisch. Das Manganoxydulsalz ist eine undurchsichtige zähe Masse. Eisenoxydhydrat wird von der Säure schwer aufgelöst.

Die Eigenschaften der Citraconsäure zeigen deutlich, dass sie mit Baup's Citribicsäure identisch sei. Es wurde indessen diese aus der unkrystallisirbaren Mutterlauge der Itaconsäure durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt und das Salz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abgeschiedene Säure zeigt die Eigenschaften der Citraconsäure. Eine Analyse des Aethers derselben gab die Zusammensetzung $C_7 H_{14} O_4$.

Die gleichzeitige Bildung der Säure mit der der Itaconsäure aus der Aconitsäure wird durch die leichte Zersetzbarkeit der Itaconsäure genügend erklärt.

Es ergiebt sich, dass die Citronensäure durch die erhöhte Temperatur vier deutlich unterschiedene Zersetzungsperioden zeigt. Die erste reicht vom Schmelzpuncte der Säure bis zur Gasentwickelung; während dieser wird Krystallwasser abgeschieden. Die zweite Periode beginnt mit Entwickelung von Aceton und Kohlenoxydgas; dabei entsteht Brenzcitronen- oder Aconitsäure. Diese wird in der folgenden Periode unter Bildung von Kohlensäure und Brenzaconit- oder Itaconsäure zerlegt. In der vierten Periode entsteht ein empyreumatisches Oel und der Rückstand wird verkohlt. Es entstehen also 3 verschiedene Säuren in bestimmter Reihefolge. Die erste ist die Aconitsäure oder eigentliche Brenzcitronensäure, die sich in der Natur fertig gebildet findet. Die zweite, die Itacon- oder Brenzaconitsäure, welche sich leicht in die dritte isomere, Citraconsäure, umändert.

Vermuthlich ist die Aconitsäure eine dreibasische, die Itacon- und Citraconsäure jedoch eine zweibasische.

Wird ein Gemisch aus 4 Theilen citronensaurem Kalk und 1 Theil Kalkhydrat destillirt, so erhält man Wasser, Aceton und ein braunes öliges Destillat, welches weiter untersucht werden wird.

XLIV.

Einwirkung des Chlors auf einige thierische Substanzen.

Von

G. J. MULDER.

(Vom Verf. mitgetheilt aus dem *Bull. de Néerland.*)

I. Einwirkung des Chlors auf das Protein.

Die Untersuchungen über das Protein, mit welchen ich mich seit einiger Zeit beschäftige, sind bei Weitem noch nicht erschöpft. Ohne Zweifel gehört dieser Körper zu den interessantesten, welche man in der Natur antrifft. Er scheint die Grundlage einer grossen Reihe von eigenthümlichen Körpern zu bilden, sowohl des thierischen als des Pflanzenorganismus. Man kann ihn betrachten als den Fundamentalkörper, von dem zahlreiche andere Verbindungen des organischen Reiches ausgehen. In der Note, welche ich in diesem Augenblick mittheile, werde ich von den Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf das Protein Rechenschaft geben. Ich erhielt ein unerwartetes Resultat, wie es auch der Leim lieferte, als ich ihn demselben mächtigen Agens unterwarf. Es wird durch Chlor nicht zersetzt, sondern verbindet sich eben so wie der Leim mit chloriger Säure; die Verbindung, welche entsteht, kann nur durch folgende Formel ausgedrückt werden. $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + Cl_2 O_3$ oder 1 At. Protein und 1 At. chlorige Säure.

Um das Atomgewicht des Proteins mit Gewissheit zu bestimmen, gebe ich den Verbindungen desselben mit Säuren den Vorzug, nachdem ich mich lange Zeit vergeblich bemüht hatte, es durch seine Verbindungen mit den Metalloxyden festzustellen; ich habe gesehen, dass dieses nicht möglich ist. Die Menge der Säure, welche das Protein aufnimmt, ist sehr viel grösser und der Körper wird durch sie nicht verändert, befindet sich vielmehr mit ihnen in natürlichen Verbindungen. Wenn das schwefelsaure Protein auch noch etwas freien Schwefel enthält, welcher sich in dem Eiweiss und dem Faserstoff befindet, die man angewendet hat, um das Protein darzustellen, so enthält es doch eine so grosse Menge Schwefelsäure, dass der Fehler, welcher daraus entsteht, kaum zu entdecken ist. Eine geringe

Verunreinigung indessen des Silber- oder Blei-Proteats, welches gewöhnlich eine Quantität phosphorsaure Kalkerde enthält und dessen man sich früher bediente, macht die Resultate der Analyse dieses Salzes unsicher, so dass die Folgerung, welche man daraus ziehen wollte, zweifelhaft sein würde, wenn sie nur auf dieser Analyse beruhte.

Die Verbindung der chlorigen Säure mit dem Protein scheint unzweifelhaft die zu sein, welche gestattet das genaueste Resultat zu erlangen. Durch das Chlor scheiden sich aus dem Protein vollständig der Schwefel und der Phosphor, die phosphorsaure Kalkerde u. s. w. ab. Das Chlor selbst, welches in der Verbindung enthalten ist, kann mit der höchsten Schärfe bestimmt werden. Die Verbindung selbst lässt sich sehr gut auswaschen, bietet also Alles dar, was man von einer gut gebildeten Verbindung wünschen kann.

Das Resultat gegenwärtiger Analyse scheint mir ausserdem zu bestätigen, dass die Sulphoproteïnsäure wirklich eine wasserfreie Verbindung ist, von $C_{40}\ H_{62}\ N_2\ O_{12} + S\ O_3$.

Ich wählte zuerst das Hühnereiweiss, um die Einwirkung des Chlors auf das Protein zu untersuchen; das Eiweiss wurde mit Wasser gemischt, filtrirt und mit Chlor behandelt, welches die Auflösung in Gasform durchstrich. Es entwickelte sich kein Gas, aber nach einigen Augenblicken bildeten sich weisse Flocken, welche mehr und mehr zunahmen. Nachdem der Gasstrom einige Stunden lang unterhalten worden war, wurde die Flüssigkeit klar und der Niederschlag setzte sich zu Boden. Dieser wurde abfiltrirt und entwickelte nun den Geruch nach chloriger Säure. Er ist leicht auszuwaschen; die durchgehende Flüssigkeit ist stark sauer. Das Waschen wurde 72 Stunden lang fortgesetzt und das Wasser war jetzt ganz ohne Wirkung gegen blaues Lakmuspapier; salpetersaures Silberoxyd hingegen wurde augenblicklich niedergeschlagen, obgleich das Waschen noch lange Zeit nachher fortgesetzt worden war, nachdem die durchgehende Flüssigkeit sich neutral zeigte. Der Silber-Niederschlag verschwand theilweise, wenn man ihn mit Salpetersäure kochte. Man kann daraus abnehmen, dass die neue Verbindung nicht vollständig unlöslich in Wasser ist. Nachdem der chlorhaltige Niederschlag gewaschen und zwischen Filtrirpapier ausgepresst worden war, trocknete ich ihn bei 80°.

Er zog sich zusammen und hauchte eben so wie das coagulirte Eiweiss, das gerbsaure Protein u. s. w. Wasser aus, wenn man sie hat ausgepresst. Bei dieser Temperatur entwickelt sich noch eine kleine Quantität chloriger Säure; ist diess vorüber, so erhält man eine constante Verbindung. Die Farbe ist gelblich-weiss; nachher wurde sie noch bei 100° getrocknet.

Auf einem Platinblech verbrannt, hinterlässt sie keine Reste. Sie schwillt auf, schmilzt und entwickelt Gasarten; der Geruch, welchen man wahrnimmt, während der Verbrennung, hat grosse Aehnlichkeit mit dem des Saffrans. In Folge des darin enthaltenen Chlors schreitet die Verbrennung sehr langsam fort. Die untersuchte Substanz, welche bei 100° getrocknet worden war, war durch 2 verschiedene Bereitungen dargestellt. Die Analyse wurde ausgeführt mit Bleioxyd und Kupferoxyd, während chlorsaures Kali in den hintern Theil der Verbrennungsröhre gebracht wurde.

I. 0,327 gaben 0,574 $\dot{C}$ und 0,181 $\dot{H}$.

1,050 in Ammoniak gelöst, sodann mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und so lange mit Salpetersäure gekocht, bis jede Gasentwickelung aufgehört hatte, gaben 0,297 Chlorsilber; diess entspricht 0,12289 chloriger Säure.

0,442 gaben N bei 21°, 75 und 763,8Mm. 70 CC.

22° 763,9 123 -

II. 0,200 gaben 0,353 $\dot{C}$ und 0,113 $\dot{H}$.

1,700 gaben 0,459 Chlorsilber oder 0,1899 chlorige Säure.

Der Stickstoff und die Kohlensäure, welche während der Verbrennung durch Kupferoxyd und Bleioxyd erhalten worden waren, befanden sich im Verhältniss von 9,5 zu 77,5 dem Vol. nach, d. h. wie 1 : 8.

Daraus folgt:

	I.	II.	At.	Berechnung.
Kohlenstoff	48,54	48,80	40	48,76
Wasserstoff	6,15	6,28	62	6,16
Stickstoff	14,08	14,13	10	14,11
Sauerstoff	19,53	19,62	12	19,13
Chlorige Säure	11,70	11,17	1	11,84.

Unter dem Einfluss des Chlors auf das feuchte Protein ist dieses also nicht zersetzt worden, sondern es hat sich, wie es scheint, ganz allein auf Kosten des Wassers chlorige Säure ge-

bildet, welche sich mit dem Protein vereinigt hat. Es ist diess ein neues interessantes Beispiel einer organischen Substanz, welche sich in dem thierischen Körper befindet und eine so grosse Menge von neuen Verbindungen erzeugt und dabei einem so kräftigen Agens wie das Chlor es ist, zu widerstehen vermag.

Die Identität des Proteïns des Eiweisses der Eier mit dem des Faserstoffes und des Käsestoffes, die ich früher schon durch meine Versuche ausser Zweifel gesetzt zu haben glaube, erscheint ganz augenscheinlich in der Bildung derselben chlorigsauren Verbindung, welche wir so eben untersucht haben.

Ich löste Käsestoff, welcher auf die *Journ. Band* 17. S. 333 beschriebene Weise dargestellt worden war, und den gereinigten Faserstoff in Ammoniak auf*). Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdampft, um den Ueberschuss von Ammoniak daraus zu entfernen. Wenn man einen Gasstrom von Chlor durch diese Auflösungen hindurch leitet, so bilden sich weisse Flocken, welche man durch Filtration abscheidet, sorgfältig auswäscht und mit Vorsicht trocknet. Hat man sie bei 100° gut ausgetrocknet, so hat man sowohl bei dem Käsestoff als bei dem Faserstoff dieselbe Verbindung erhalten, welche das chlorigsaure Protein des Eiweisses darstellt.

I. 0,295 aus dem Fibrin gaben 0,530 $\dot{C}$, 0,161 $\dot{H}$.
0,680 gaben 0,190 Chlorsilber.
0,280 aus einer anderen Bereitung gaben 0,497 $\dot{C}$.
und 0,158 $\dot{H}$.

II. 0,470 aus Käsestoff bereitet gaben 0,836 $\dot{C}$, 0,270 $\dot{H}$.
0,790 gaben 0,234 Chlorsilber.
0,314 gaben 0,558 $\dot{C}$, 0,180 $\dot{H}$.

Diess giebt:

	I.		II.	
Kohlenstoff	48,74	49,00	49,17	49,14
Wasserstoff	6,06	6,27	6,39	6,37
Stickstoff				

*) Man darf hierzu nur absolut weissen Faserstoff anwenden; die kleinste Quantität Blutroth, welche der Substanz anhängt, macht das Resultat des Versuches vollständig falsch (siehe weiter unten). Man erhält reinen Faserstoff, wenn man das gut ausgewaschene Fibrin mit Alkohol auszieht, welcher ein wenig Ammoniak enthält. Dieses löst das Blutroth auf, welches sehr schwer durch Waschen allein entfernt werden kann.

Sauerstoff	
Chlorige Säure	11,56 12,27.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate, so wie die der Eigenschaften der chlorigsauren Verbindungen dieser verschiedenen Arten von Protein, entfernen, wie ich hoffe, jeden Rest eines Zweifels, den man über die Identität des Proteïns von so verschiedenem Ursprunge haben könnte.

Ich muss erwähnen, dass die angeführten Chloride nicht gut allein mit Kupferoxyd verbrannt werden können, wegen der Schwierigkeit, mit welcher sie verbrennen, eine Eigenschaft, die sich bei jeder ähnlichen Substanz, welche Chlor enthält, zeigt. Ich habe sie der Analyse unterworfen, indem ich Kupferoxyd mit Bleioxyd vermischte, um das Chlor darin zurückzuhalten; auf den Grund der Verbrennungsröhre brachte ich chlorsaures Kali, gemischt mit Kupferoxyd, endlich hatte ich vor das Gemenge von Kupferoxyd und der organischen Substanz wie gewöhnlich eine Lage metallisches Kupfer gebracht.

Diese Vorsichtsmaassregeln, welche meist überflüssig sind, schienen mir indess unerlässlich bei Untersuchungen der in Rede stehenden Körper, um durchaus genaue Resultate zu erlangen. Der Faserstoff, das Eiweiss u. s. w. mit Kupferoxyd allein verbrannt, geben schon für sich einen Verlust an Kohlenstoff.

Bevor wir die Eigenschaften der neuen Verbindung untersuchen, welche wir *proteïnchlorige Säure* nennen können (*Acide chloreux-protéique*) wollen wir zu der Prüfung der Flüssigkeit übergehen, welche von dem chlorigen Niederschlag des Eiweisses abfiltrirt ist.

Diese ist klar, sehr sauer, stösst den Geruch nach chloriger Säure aus, aber enthält nur eine kleine Quantität davon. Sättigt man sie mit Ammoniak, so sieht man kaum einige Bläschen Stickstoff sich daraus entwickeln. Gesättigt und abgedampft giebt sie eine grosse Menge Salmiak. Es folgt daraus, dass durch das Chlor das Wasser zersetzt wird, das Protein sich mit der chlorigen Säure verbindet und Chlorwasserstoffsäure abscheidet, welche in der Flüssigkeit bleibt.

Ausser dem Salmiak findet man in dem Rückstand, nach der Verdampfung des Wassers, Salze, welche mit dem Protein in dem Eiweiss, dem Käsestoff, dem Faserstoff u. s. w. verbunden gewesen waren. Aber es befindet sich noch eine andere

Substanz in sehr geringer Menge darin, welche in kaltem Alkohol unlöslich ist und als ein dunkelbraunes Pulver erscheint.

Wenn man die Flüssigkeit, welche man von den Flocken der proteïnchlorigen Säure abfiltrirt hat, mit Kreide sättigt und die Auflösung abdampft, so erhält man eine braun gefärbte Flüssigkeit, in der sich eine sehr grosse Menge Chlorcalcium befindet und eine sehr kleine Menge der braunen, in Alkohol unlöslichen Substanz, welche ungefähr $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{60}$ des chlorigen Niederschlags nur beträgt und ohne Zweifel durch eine kleine Menge proteïnchloriger Säure gebildet worden ist, welche nicht völlig unlöslich ist. Sie besitzt die Eigenschaften des Humin's.

Man kann also annehmen, dass durch die Einwirkung des Chlors auf das Eiweiss das Proteïn nicht zersetzt wird, wohl aber das Wasser, dass sich Chlorwasserstoffsäure und chlorige Säure bildet, welche letztere sich mit dem Proteïn in constantem Verhältnisse vereinigt.

Die getrocknete proteïnchlorige Säure erscheint in Form eines strohgelben Pulvers, welches sich, wie Proteïnschwefelsäure, fettig anfühlt. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether und fast völlig unlöslich in Wasser. Sie löst sich, ohne sich zu färben, in concentrirter Schwefelsäure. Fügt man Wasser hinzu, so fallen weisse Flocken nieder, wie bei dem Proteïn selbst, aber die neue Verbindung ist nicht fest, wie die Proteïnschwefelsäure. Die Salpetersäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen auf und verwandelt sie nicht in Xanthoproteïnsäure. Die Theilchen, welche am meisten der auflösenden Kraft der Salpetersäure widerstehen, bleiben völlig weiss. Die Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie in der Kälte nicht in Huminsäure, wie es bei dem Proteïn der Fall ist. Nach einigen Tagen wird sie dann zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst.

In Barytwasser ist die proteïnchlorige Säure auflöslich. Wenn man sie in der Kälte mit einander vermischt und einen Strom Kohlensäure hindurchstreichen lässt, die Flüssigkeit erhitzt und filtrirt, so geht sie farblos durch das Filter und lässt beim Abdampfen einen Rückstand, welcher eine organische Substanz, Baryt und Chlor enthält. Die barythaltige Auflösung wird durch salpetersaures Kupferoxyd und Zinkoxyd in Flocken niederschlagen, eben so durch essigsaures Bleioxyd und Alkohol. Einige dieser Niederschläge habe ich untersucht.

Die proteïnchlorige Säure ist unter Entwickelung von vielem Stickstoff in Ammoniak auflöslich. Die ammoniakalische Auflösung giebt abgedampft bis zur Trockne einen Rückstand, welcher in heissem Wasser auflöslich ist; Alkohol schlägt aus dieser Auflösung eine neue organische Substanz nieder, während Salmiak in der Auflösung bleibt. Der gebildete Niederschlag ist auflöslich in Wasser und wird aus diesem durch Alkohol nur in der Siedhitze gefällt. Der flockige, auf diese Weise gebildete Niederschlag wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet. Er stellt das Oxy-Proteïn dar.

Oxy-Proteïn.

Dieser Körper erscheint in Gestalt eines gelben Pulvers. Um ihn von dem Salmiak, der ihm anhängt, zu befreien, behandelt man ihn mehrmals mit kochendem Alkohol, in welchem der neue Körper zwar nicht gänzlich, aber doch fast unlöslich ist.

Obgleich aller Salmiak abgeschieden werden kann, so ist es doch unmöglich ihn vollständig von einer kleinen Quantität Chlor zu befreien. Bei 130° getrocknet, gab das auf angegebenem Wege bereitete Product folgende Resultate:

1) 0,281 gaben mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure gekocht 0,006 Chlorsilber; diess beträgt $\frac{1}{2}$ p.C. Chlor.
0,274 gaben 0,510 Kohlensäure, 0,163 Wasser.
0,490 gaben 73,5 CC M bei 22° und 757 Mm., 9 vor d. Versuch,
136,5 „ „ 19°, 75 u. 757 „ 2 n.d. Versuch.

2) 0,517 gaben 0,019 Chlorsilber.
0,237 gaben 0,504 Kohlensäure, 0,166 Wasser.

3) 0,406 einer dritten Bereitung gaben 0,014 Chlorsilber.
0,295 gaben 0,536 Kohlensäure, 0,181 Wasser.

4) 0,312 einer vierten Bereitung gaben 0,009 Chlorsilber.
0,329 gaben 0,599 Kohlensäure, 0,190 Wasser.
0,636 gaben 66,5 CC M bei 21° 75 und 769 Mm. v. d. Versuch,
146 „ „ 21 5 und 768, 9 n.d. Versuch.

5) 0,108 derselben Substanz, welche aus Käsestoff bereitet war, gaben 0,004 Chlorsilber.
0,240 gaben 0,442 Kohlensäure, 0,146 Wasser.

Daraus folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	Berech.
Kohlenstoff	51,47	51,06	50,60	50,35	50,76	40	51,45
Wasserstoff	6,60	6,76	6,82	6,42	6,76	64	6,72
Stickstoff	15,37			14,87		10	14,90
Sauerstoff	26,56			28,36		16	26,93.

Diese Resultate, welche mit Substanzen von 5 verschiedenen Bereitungen aus Käsestoff und Eiweiss erhalten worden sind, können nicht anders als durch folgende Formel dargestellt werden: $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2\ O$. Es ist also ein Hydrat folgenden Körpers: $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12} + O_3$. Die proteïnchlorige Säure hat also durch das Ammoniak das Chlor verloren, aber nicht den Sauerstoff der chlorigen Säure; dieser hat sich vielmehr mit dem Proteïn vereinigt, um einen neuen Körper zu bilden. Die Differenzen, welche zwischen dem Resultat der Analyse und der Berechnung stattfinden, rühren von einer kleinen Quantität Chlor her, welche sich noch darin befindet. Die Quantität ist nicht so gross, dass man annehmen könnte, es wäre als eine stabile Verbindung darin enthalten, gewöhnlich überstieg sie nicht $\frac{1}{2}$ p.C. Diese Menge indessen reicht hin, um die Differenz hervorzubringen, welche die Formel ergiebt. Ich kann nicht entscheiden, in welcher Gestalt diese kleine Menge Chlor darin enthalten ist; wahrscheinlich ist es, dass der Phosphor oder der Schwefel, die mit dem Proteïn des Eiweisses verbunden sind, mit dem Chlor eine neue chlorige Verbindung erzeugt haben, welche der proteïnchlorigen Säure beigemischt sind und weder durch Ammoniak zersetzt, noch durch Alkohol aufgelöst werden.

Das Oxy-Proteïn erscheint in der Gestalt einer zerreiblichen Masse, leicht in Pulver zu verwandeln, von bernsteingelber Farbe, schwerer als Wasser, darin auflöslich, fast unlöslich in Alkohol, gänzlich in Aether. Schwache Schwefelsäure löst es in der Siedehitze auf, starke Chlorwasserstoffsäure löst es gleichfalls und färbt es in der Wärme braun. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst es beim Kochen und färbt es nicht. Salpetersäure entwickelt in der Wärme Gasarten und verwandelt die Säure in Xantho-Proteïnsäure. Kali, Natron, Ammoniak und Aetzbaryt lösen sie auf. Die wässrige Lösung wird nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen; Schwefelsäure fällt sie weiss, aber der gebildete Niederschlag löst sich in der Siedehitze wie-

der auf und setzt sich beim Erkalten von Neuem ab. Galläpfelinfusion bringt einen reichlichen Niederschlag hervor. Salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, Eisenchlorid und essigsaures Kupferoxyd schlagen es gleichfalls nieder. Den letzten Niederschlag habe ich untersucht, nachdem er wohl ausgewaschen war.

0,110 dieses Salzes gaben bei 120° getrocknet 0,004 Kupferoxyd.
0,418 gaben 0,752 Ċ und 0,243 Ḣ.
0,680 gaben vor dem Versuch bei 752Mm. 11° 90 CCM.
754 - 13 175 -

Diess giebt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,75	80	49,86
Wasserstoff	6,46	126	6,41
Stickstoff	14,87	20	14,42
Sauerstoff	25,28	31	25,27
Kupferoxyd	3,64	1	4,04.

Hiernach scheint mir, dass die Zusammensetzung des Oxy-Proteïns ist $C_{40}\ H_{60}\ N_{10}\ O_{15} + H_2\ O$, während das Kupfersalz gebildet ist aus $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15}$, $Cu\ O + C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15}$, $H_2\ O$.

Chlor - oxy - proteate.

Die proteïnchlorige Säure in Barytwasser aufgelöst, des Ueberschusses an Baryt durch Kohlensäure und Sieden beraubt, giebt ein Barytsalz von constanter Zusammensetzung.

Es wird erhalten, wenn man Alkohol zu der wässrigen Auflösung hinzusetzt, der das neue Salz niederschlägt, während Chlorbaryum in der Flüssigkeit zurückbleibt. Auf einem Filter wird das neue Salz gesammelt, mit kochendem Alkohol ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Ich habe dasselbe Salz 2 Mal bereitet und es analysirt.

Durch Eisenchlorid habe ich ein drittes Salz dargestellt, ein Eisensalz. Es ist schwierig, sich eine genaue Vorstellung über die Zusammensetzung dieser Salze zu bilden. Ich stelle sie dar, wie die Analyse sie ergeben hat, ohne auf eine Formel zu bestehen, nach welcher man die Resultate ausdrücken könne.

I. Barytsalz.

1) 0,469 gaben 0,793 C̈ und 0,247 Ḣ.
0,357 gaben 0,053 kohlensaure Baryterde = 11,51 p.C. Ba̋.
2) 0,370 einer andern Bereitung gaben 0,601 C̈ u. 0,188 Ḣ.
0,724 gaben 0,05 Chlorsilber oder 1,70 Chlor und
0,131 schwefelsaure Baryterde = 11,88 Ba̋.

	I.	II.
Kohlenstoff	46,54	44,91
Wasserstoff	5,85	5,65
Stickstoff		
Sauerstoff		
Ba. O.	11,51	11,88
Cl.		1,70.

II. Kupfersalz.

1) 0,330 gaben 0,584 C̈ und 0,188 Ḣ.
0,772 gaben 0,054 Chlorsilber und 0,268 Kupferoxyd.
2) 0,312 einer andern Bereitung gaben 0,556 C̈ und 0,173 Ḣ.
0,181 gaben 0,007 Kupferoxyd.

	I.	II.
Kohlenstoff	48,94	49,28
Wasserstoff	6,33	6,16
Stickstoff		
Sauerstoff		
Chlor	1,73	
Kupferoxyd	3,48	3,87.

III. Eisensalz.

0,306 gaben 0,532 C̈ und 0,271 Ḣ.
0,435 gaben 0,031 Chlorsilber und 0,103 Eisenoxyd.

	Gefunden.
Kohlenstoff	48,07
Wasserstoff	6,21
Stickstoff	
Sauerstoff	
Chlor	1,76
Eisenoxyd	2,37.

Alle diese Körper verdienen eine genaue Untersuchung. Die Kenntniss über das Oxy-Protein scheint mir von grosser Wichtigkeit zu sein.

II. Einwirkung des Chlors auf das Blutroth.

Die Herren Engelhart und H. Rose haben vor einigen Jahren*) interessante Versuche mitgetheilt über die Art und Weise das Eisen aus dem Blutrothe abzuscheiden. Diese Versuche konnten indessen zu jener Zeit nicht erschöpfend sein, da man keine hinreichende Kenntniss von dem Blutrothe in seinem reinen Zustande besass. Die schöne Entdeckung des Herrn Lecanu hat die Lösung dieser Frage sehr erleichtert.

Wenn man einen Strom von Chlorgas durch ein Gemenge von Blutroth und Wasser streichen lässt, so entfärbt sich der Farbstoff augenblicklich, und an der Stelle der röthlich-schwarzen Flocken des Blutrothes sieht man weisse Flocken erscheinen. In wenigen Augenblicken ist die Zersetzung beendet, wenn das Blutroth rein war. Man kann die weissen Flocken durch Filtration und Auswaschen mit Wasser abscheiden. Sie stellen eine Verbindung dar, der organischen Elemente des Blutrothes mit chloriger Säure; die Substanz hat indessen alles Eisen verloren, welches sich durch die gebildete Chlorwasserstoffsäure in dem Wasser aufgelöst hat. Die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, abgedampft giebt sie einen Rückstand, welcher sehr viel Chlorwasserstoffsäure aushaucht und, bis zur Trockne eingedampft, viel Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die Quantität dieses Rückstandes ist in Vergleich mit den Flocken ausserordentlich gering. Er enthält erstlich das Eisen als Chlorid, ausserdem eine kleine Quantität organischer Substanz, welche nur aus den Flocken bestehen kann, welche, wie mir ein späterer Versuch zeigte, in der Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig unauflöslich sind. Uebrigens beträgt die Quantität der gelösten Substanz ungefähr nur $\frac{1}{4}$ von der der Flocken.

Werden die Flocken bei 100° getrocknet, so stossen sie immer einen Geruch nach chloriger Säure aus, und namentlich, wenn sie höher erhitzt werden. Nach der Verbrennung geben sie keine wägbare Quantität von Eisenoxyd, man bemerkt indessen Spuren davon, vorzüglich wenn man die Flocken nicht gut ausgewaschen hat, oder wenn man das Blutroth vor der Behandlung mit Chlor in dem Wasser nicht gut zertheilt hatte. 0,100 der neuen chlorigen Verbindung hinterliessen nach der

*) Berzelius, Jahresbericht 1827 S. 225 und 1828 S. 291.

Verbrennung einen Rückstand, welcher auf einer sehr empfindlichen Wage nicht gewogen werden konnte. Die neue Substanz gab folgende Resultate:

1) 0,312 bei 140° getrocknet gaben 0,428 $\dot{C}u$. 0,090 $\dot{H}$.
   0,179 „ 100° „ „ 0,212 Chlorsilber *).
2) 0,251 „ 100° „ „ 0,339 $\dot{C}u$. 0,068 $\dot{H}$.
   0,161 „ 100° „ „ 0,192 Chlorsilber.

Kohlensäure und Stickstoff standen in dem Verhältniss wie 221 zu 15 oder 44 zu 3 dem Volumen nach. Daraus folgt:

	bei 140°	bei 100°	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	37,93	37,34	44	36,46
Wasserstoff	3,20	3,01	44	2,98
Stickstoff		5,89	6	5,76
Sauerstoff		24,34	24	26,02
Chlor bei 100°	29,16	29,42	12	28,78

$= C_{44} H_{44} N_6 O_6 + 6 (Cl_2 O_3)$ oder aus 1 At. der organischen Elemente des Blutrothes und aus 6 At. chloriger Säure.

Der Unterschied zwischen der Berechnung und den Resultaten des Versuches ist ganz dem Sinne der bekannten Ursachen gemäss. Nach diesen Thatsachen hat also das Blutroth das Eisen verloren und dieselbe Menge von chloriger Säure aufgenommen, wie das trockne Blutroth trocknes Chlor absorbirt. Es folgt ausserdem daraus, dass sich das Eisen in dem Blutroth im metallischen Zustande befindet, und dass ein Atom desselben durch 12 Atome chloriger Säure ersetzt werden kann.

Die Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende: Sie erscheint in Gestalt eines leichten strohgelben Pulvers, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist und auch vom Aether aufgelöst wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es gleichfalls auf und entwickelt daraus eine grosse Quan-

*) Um kein Chlor zu verlieren, muss man folgende Regeln beachten: man löst die Substanz in Ammoniak auf; nach der vollständigen Auflösung fügt man salpetersaures Silberoxyd und sodann Salpetersäure hinzu. Man verdampft Alles bis zur Trockenheit, entfernt alles salpetersaure Ammoniak und behandelt den Rückstand mit starker Salpetersäure, mengt ihn mit Wasser und sammelt das Chlorsilber. Die Verbrennung der Substanz wurde mit Kupferoxyd ausgeführt, welchem eine grosse Quantität Bleioxyd beigemischt war, um alles Chlor zurückzuhalten.

tität Gas. Bei höherer Temperatur wird die organische Substanz zersetzt, schwärzt sich und entwickelt schweflige Säure. Chlorwasserstoffsäure ist selbst in der Siedehitze ohne Einwirkung, löst jedoch eine kleine Quantität davon auf. Daher rührt die geringe Menge der organischen Substanz, welche sich in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit befindet, wenn man Chlor durch Gemenge von Blutroth und Wasser streichen lässt. Salpetersäure löst den Körper mit Hülfe der Wärme farblos auf. Ammoniak entwickelt daraus eine grosse Menge Stickstoff, welcher aus dem Ammoniak durch die chlorige Säure abgeschieden wird. In gewöhnlicher Temperatur wird die Substanz in Ammoniak aufgelöst. Kali und Natron lösen sie gleichfalls zu einer röthlichen Flüssigkeit auf.

III. Einwirkung des Chlors auf das Xantho-Proteïn.

Ich habe früher einige Versuche mitgetheilt über die gelbe Säure von Fourcroy und Vauquelin. Ich habe daraus geschlossen, dass diess ein eigenthümlicher Körper sei von constanter Zusammensetzung und in wasserfreiem Zustande bestehe aus C_{34} H_{48} N_8 O_{12}. Die wahre Constitution dieses Productes, welches man durch die Einwirkung der Salpetersäure auf mehrere Proteïn-Verbindungen, z. B. den Faserstoff, das Eiweiss, den Käsestoff u. s. f., entsteht, ist bis jetzt noch unbekannt. Es ist indessen nicht ohne Wichtigkeit, diese gelbe Substanz ebenfalls genauer zu untersuchen und ihr Atomgewicht auf mehr als eine Weise festzustellen.

Die Substanz, welche ich untersucht habe, wurde durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Eiweissstoff, wie ich es früher angegeben hatte, dargestellt. Ich muss bemerken, dass eine sehr anhaltende Behandlung des gewaschenen und getrockneten Products mit kochendem Wasser und Alkohol nicht ohne Nutzen ist, um alle Salpetersäure, welche anhängen kann, daraus zu entfernen.

Ich habe die reine Xantho-Proteïnsäure in Ammoniak gelöst, die schöne rothe Flüssigkeit im Wasserbade verdampft, um das freie Ammoniak zu entfernen. Ich habe die Masse in zwei Partien getheilt. Die erstere wurde getrocknet, die andere wiederum in Wasser aufgelöst und einem Strom von Chlorgas ausgesetzt. Ich füge die Untersuchung des ersten Productes hinzu,

um die Resultate mit grösserer Sicherheit festzustellen, welche ich früher erhalten hatte. Die bis zur Trockne verdampfte Substanz entwickelte bei 100° Ammoniak; die schöne rothe Farbe verschwindet und wird orange wie die Xantho-Proteinsäure selbst; gut getrocknet in einem trocknen Luftstrome von 140° erhielt ich folgende Resultate:

0,326 gaben 0,618 $\dot{C}$ und 0,198 $\dot{H}$.
0,530 „ 77 CCM bei 17° und 771,6Mm. v. d. Versuch,
142 „ „ 21° und 771,5 – n. d. Versuch.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,40	34	52,83
Wasserstoff	6,75	50	6,34
Stickstoff	14,37	8	14,40
Sauerstoff	26,48	13	26,43.

Diess ist also $C_{34} H_{48} N_8 O_{12} + H_2 O$. Das Ammoniak ist also ausgetrieben und hat die Säure als Hydrat zurückgelassen. Es scheint daher, dass das Ammoniak und das andere Atom Wasser, welches man in der freien Säure findet, im trocknen Luftstrome bei 140° ausgetrieben werden. In jedem Fall ist es nöthig, die Substanz sehr lange zu trocknen, um alles Ammoniak daraus zu entfernen.

Man sieht aus den angeführten Thatsachen, dass die früheren Angaben durch die jetzigen bestätigt werden, welche mit einem neuen Producte erhalten worden sind. Die angegebene Zusammensetzung dieses Körpers wurde bestätigt durch die Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf denselben. Ausserdem folgt daraus noch, dass die Xantho-Proteïnsäure wirklich einen Platz unter den ganz bestimmten animalischen Stoffen verdiene.

Indem man einen Chlorstrom durch die ammoniakalische Auflösung der Säure leitet, so wird die rothe Flüssigkeit nach und nach entfärbt. Es bilden sich gelblich-weisse Flocken welche abfiltrirt und getrocknet citronengelb erscheinen. Bei 100° behielten sie dieselbe Farbe. Es ist eine Verbindung der wasserhaltigen gelben Säure mit chloriger Säure.

1) 0,257 gaben 0,458 $\dot{C}$ und 0,147 $\dot{H}$.
0,325 „ 0,045 Chlorsilber.

2) 0,243 gaben 0,436 C̈ und 0,136 Ḣ.
0,469 „ 105 CCM bei 19°, 5 und 771,2Mm. vor d. Vers.
155 „ „ 18°, 5 und 771,0Mm. n. d. Vers.
0,270 gaben 0,048 Chlorsilber.

	I.	II.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,28	49,61	68	49,50
Wasserstoff	6,36	6,22	100	5,95
Stickstoff		12,89	16	12,68
Sauerstoff		23,92	26	24,79
Chlorige Säure	6,88	7,36	1	7,08

oder vielmehr 2 (C_{34} H_{48} N_8 O_{12} + H_2 O) + Cl_2 O_3.

Ueber 100° verliert die Verbindung Wasser, zu gleicher Zeit entwickelt sich etwas chlorige Säure.

Das gelbe Pulver giebt, in Ammoniak gelöst, Stickstoff. Verdampft man die Lösung bis zur Trockne und zieht den Salmiak mit Alkohol aus, so bleibt die gelbe Säure zurück mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften.

XLV.

Ueber die Entfernung des bittern Geschmakkes und Moosgeruches des isländischen Mooses u. s. w.

Von

WILHELM DAVIDSON.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar – April 1840. S. 260.)

Das isländische Moos (*Cetraria Islandica*) wird in einigen nördlichen Ländern zum Brodbacken gebraucht, aber sein ausserordentlich bitterer Geschmack hat immer seine allgemeine Einführung als Nahrungsmittel verhindert. Westring schlug das einfach-kohlensaure Kali als ein Agens vor, durch welches sich der bittere Stoff entfernen lasse. Er giebt an, dass 32 Gramme einfach- kohlensaures Kali hinreichen, um auf 500 Gramme Moos, das vierundzwanzig Stunden lang in einer hinreichenden Menge Wasser gelegen hatte, diese Wirkung zu äussern, oder ungefähr ein Theil von dem Alkali auf sechszehn von dem Moose.

Die Zeit jedoch, welche er zur Einweichung bestimmt, scheint nicht hinreichend zu sein, um den ganzen bittern Stoff auszuziehen, und um diess selbst mit dieser Menge Kali zu erreichen, sind zwei oder drei Tage erforderlich. Nach Berzelius besteht das isländische Moos in 100 Theilen aus folgenden Substanzen:

Chlorophyll	1,6
Bitterer Stoff	3,0 *)
Nicht krystallisirbarer Zucker . .	3,6
Gummi	3,7
Apothem	7,0
Stärke	44,6
Doppelt- lichensaures Kali und doppelt-lichensaurer Kalk u. s. w. . .	1,9
Stärkemehlartige Faser . . .	36,2.

Nach dieser Zusammensetzung des Mooses ist es wahrscheinlich, dass die alkalische Auflösung den Zucker, das Gummi und einen Theil des Extractivstoffes aufnimmt, die Stärke aber und die stärkemehlartige Faser, welche ungefähr 81 Procent ausmachen, nicht auflösen.

Es erhellt daher, dass ein längeres Einweichen des Mooses in der Kalilösung keine viel grössere Auflösung der löslichen Substanzen bewirkt, als ein kürzeres; denn wenn der bittere Stoff völlig ausgezogen ist, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass der Zucker und das Gummi, da beide in wässerigen Flüssigkeiten sehr leicht löslich sind, auch aufgenommen werden. Und wirklich schien die alkalische Flüssigkeit, als sie nach vierzehntägigem Einweichen abgedampft wurde, sehr wenig feste Substanz zu enthalten.

Jedoch fand ich bei einem Versuche, dass die durch einfach- kohlensaures Kali bewirkte Auflösung gallertartig wurde,

---

*) Herberger hat kürzlich den bittern Stoff ganz rein erhalten, und nannte ihn *Cetrarin*. Nach diesem Chemiker ist er weiss wie Magnesia. Er war aber nicht im Stande ihn in Krystallform herzustellen. Er hat keinen Geruch, aber einen stark bittern Geschmack. Alkalische Lösungen lösen ihn sehr leicht auf, aber diese Verbindungen haben ein starkes Bestreben, sich in ulminsaure Salze umzuwandeln.

was von einer theilweisen Gährung herzurühren schien, denn ihre Bitterkeit war völlig zerstört.

Aetzkali scheint noch wirksamer zu sein, zum Ausziehen des bittern Stoffes, als einfach-kohlensaures Kali, indem von dem ersteren eine geringe Menge erforderlich ist. Ich habe daher im Allgemeinen folgendes Verfahren angewendet.

Ich nahm 4 Pfund einfach-kohlensaures Kali (Pottasche) und 4 Pfund frisch gebrannten Kalk. Ich liess den Kalk zerfallen, indem ich etwa ein Drittel seines Gewichtes Wasser darauf spritzte, und brachte ihn mit dem kohlensauren Kali in eine grosse Flasche, zugleich mit 4 oder 5 Gallonen Wasser. Ich verkorkte die Flasche fest und schüttelte sie mehrmals innerhalb vier und zwanzig Stunden, goss darauf die klare Flüssigkeit ab und brachte sie auf 112 Pfund isländisches Moos. Hierauf goss ich wieder Wasser in die Flasche und schüttelte sie, um das ganze darin zurückgebliebene Alkali zu erhalten, und brachte auch dieses Wasser auf das isländische Moos, und ausserdem noch mehr Wasser, so dass das Moos ganz davon bedeckt wurde. Das Einweichen des Mooses muss ungefähr vierzehn Tage dauern, die Zeit aber kann je nach den Umständen länger oder kürzer sein, und seine Beschaffenheit kann man erkennen, wenn man ein kleines Stück aus dem Gefässe nimmt, es wäscht und es eine Minute oder noch länger kaut. Das Moos durch Pressen von seiner Feuchtigkeit zu befreien ist nachtheilig, da ein Theil der stärkehaltigen Substanz dadurch ausgepresst wird. Man darf daher das Wasser blos davon ablaufen lassen, ehe man es trocknet. Man darf nur eine so geringe Menge Wasser als möglich zum Auflösen des Kali's anwenden, denn eine starke Auflösung zieht den bittern Stoff besser aus, als eine schwache. Es ist daher vortheilhaft, das Moos in kleine Stücke zu zertheilen, da es in dieser Gestalt weniger Raum einnimmt. Die angemessenste Menge von kohlensaurem Kali beträgt 1 Theil auf 28 Theile isländisches Moos. Wünscht man aber eine schnellere Wirkung, so muss man noch mehr von dem Alkali nehmen.

Auch Kalk kann zum Ausziehen des bittern Stoffes gebraucht werden. Wird isländisches Moos mit ungefähr dem fünften oder sechsten Theile seines Gewichtes gebranntem Kalk eingeweicht, die erforderliche Menge Wasser zugesetzt, um es

zu bedecken, und das Ganze häufig umgerührt, so wird ihm der bittere Stoff in einer Woche entzogen. Die wässerige Flüssigkeit erhält eine dunkelbraune Farbe, besitzt aber nach beendigtem Einweichen kaum einigen bittern Geschmack. Der Kalk scheint eine theilweise Zersetzung des bittern Stoffes zu bewirken. Es scheint sich nur sehr wenig von den andern löslichen Stoffen des Mooses aufzulösen, denn nach Abdampfen eines Theiles der Flüssigkeit erhielt ich blos einen kleinen Rückstand.

Das isländische Moos selbst erhält durch die Wirkung des Kalkes ein härteres Gewebe und nimmt eine röthliche Farbe an. Die erste Eigenschaft, nämlich die Härte, wird durch Einweichen in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser beseitigt, so wie auch die rothe Farbe durch sie vermindert, obwohl nicht gänzlich entfernt werden kann. Man kann folgendes Verfahren anwenden, wenn man sich des Kalkes, der wohlfeiler als Kali ist, bedient.

Man nimmt 112 Pfund isländisches Moos, 6 Pfund frisch gebrannten Kalk und so viel Wasser, dass es das Ganze bedeckt, lässt es ungefähr eine Woche darin weichen, indem man häufig umrührt. Nach beendigtem Einweichen bringt man das Moos auf ein Sieb oder ein Tropfbret, in dem sich Löcher befinden, die gross genug sind, um den Kalk durchgehen zu lassen, während das Moos zurückbleibt. Darauf giesst man kaltes Wasser darauf, bis es völlig gewaschen ist. Das Moos muss nachher in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser eingeweicht, wieder mit Wasser gewaschen, ohne es zu pressen, und zuletzt getrocknet werden. Gebrannter Kalk besitzt auch die Eigenschaft, den Moosgeruch in weit grösserem Maasse zu entfernen, als Kali, und in dieser Hinsicht hat er einige Vorzüge.

Ich habe einen Versuch gemacht, isländisches Moos, dem sein bitterer Stoff durch Aetzkali entzogen war, zum Brodbakken anzuwenden, indem ich ein Decoct davon machte (das nach dem Erkalten eine feste Gallerte bildete) und dieses mit Weizenmehl mengte. Es gab ein ganz süsses Brod, welches, als es noch warm war, einen Moosgeruch hatte, der aber beim Erkalten sehr bedeutend abnahm. Das am Wenigsten kostspielige Verfahren, isländisches Moos zum Brodbacken zu gebrauchen, würde sein, es zu mahlen und nachher mit irgend einer

Getreideart zu mengen. Denn bei diesem Verfahren würde die ganze stärkemehlartige Faser zurückgehalten werden, die, obwohl in Wasser unlöslich, doch viel Nahrungsstoff enthält.

Die Wirkung von Chlorkalk auf isländisches Moos ist auch beträchtlich. Er entzieht ihm den Moosgeruch und macht es je nach der angewandten Menge Chlorkalk und der zur Auflösung des letzteren gebrauchten Wassermenge mehr oder weniger weiss. Denn dieselbe Menge dieses Agens, in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, hat eine stärkere Wirkung, als wenn sie in einer grössern Menge aufgelöst wird. Folgendes Verfahren wurde mit Chlorkalk angewendet:

Man nimmt 100 Theile isländisches Moos, das in kleine Stücke zertheilt ist und dem zuvor sein bitterer Stoff entzogen wurde, 12 Theile Chlorkalk und so viel Wasser, als hinreicht, das Moos zu bedecken. Der Chlorkalk wird in einem Mörser mit Wasser bis zur Consistenz eines Rahmes zerrieben und dann zu dem Moose zugesetzt. Man lässt es einen oder zwei Tage darin weichen und rührt das Ganze häufig um. Darauf wäscht man mit kaltem Wasser und weicht es endlich in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ein. War ein Säureüberschuss angewendet worden, so muss dieser durch nochmaliges Waschen entfernt werden. Isländisches Moos mit dieser Menge Chlorkalk behandelt, wird ziemlich weiss und bildet eine farblose und fast geruchlose Gallerte, wenn es mit Wasser gekocht wird. Eine geringere Menge Chlorkalk wird jedoch im Allgemeinen dem Zwecke entsprechen, 4 Theile desselben auf 100 Theile isländisches Moos. Eine ähnliche Wirkung erzeugt der Chlorkalk auf Caragaheen oder irländisches Moos (*Fucus crispus*), es bewirkt aber mehr die Zerstörung seines Geruches, als das Bleichen desselben.

Nachschrift.

Die *Society of Arts* bemerkt hierüber:

Zwei Verfahrungsarten werden von Dr. Davidson empfohlen; bei der einen wird Kalilauflösung, bei der andern Kalk angewendet. Nach beiden Verfahrungsarten wurden Versuche angestellt, und sie gelangen auch, indem der bittere Geschmack

beinahe, wo nicht ganz, dem isländischen Moose entzogen wurde. Nach Entfernung des bittern Geschmackes wurde das Bleichen angewendet, und die Farbe wurde, wenn auch nicht gänzlich, doch in bedeutendem Grade zerstört.

XLVI.

Ueber Krapp, die Benutzung des Krapproths zum Tafeldruck und das Verhalten dieses rothen Farbstoffes gegen einige Salze.

Von

Dr. GRAEGER in Mühlhausen.

Der Güte meines ehemaligen Collegen, des Hrn. Weiss hier, verdanke ich einige Mittheilungen, den Krapp betreffend, die mir einer weiteren Verbreitung werth scheinen.

Es ist wohl allgemein bekannt, dass die im Handel vorkommenden Krappsorten, der Nüance und der Menge ihres Farbstoffes nach, oft mehr oder weniger von einander abweichen. Diese Verschiedenheiten scheinen einestheils abhängig vom Boden, in welchem der Krapp erzogen ist, anderntheils aber auch davon, ob in der Krappsorte mehr die holzigen oder die faserigen Theile der Wurzeln vorherrschen. Diese Verschiedenheiten sind jedoch von geringem Einflusse auf die technische Bearbeitung des Krapps. Nicht so verhält sich dieses, wenn der Krapp durch Zusatz der Beizmittel Abweichungen zeigt. Es kommt alsdann Alles darauf an, wenn man den Krapp mit dem grössten Nutzen behandeln will, die Natur dieser Beizmittel zu kennen und hiernach sein Verfahren zur Ausziehung des Krapps einzurichten. Kann man die Natur der Beize nicht prüfen und darnach seine Methode bestimmen, so ist das Gelingen dem Zufalle unterworfen, und Klagen über verdorbene Krappflotten werden hiervon die Folgen sein. Hr. Weiss hat sich also schon dadurch, auf die Nothwendigkeit der Prüfung der angewandten Beizmittel aufmerksam gemacht zu haben, um die Krappfärberei ein grosses Verdienst erworben. Im Verlaufe seiner Versuche ist Hr. Weiss auch auf die Vermuthung gekommen, es enthalte die Wurzel der *Rubia tinctorum* nur *einen* rothen Farbstoff, und aus seinen mir hierüber gemachten Mittheilungen

scheint mir hervorzugehen, dass die verschiedenen rothen Farbstoffe dieser Wurzel nur verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals sind. Hier muss ich es sehr bedauern, nicht Mehreres mittheilen zu können; Hr. Weiss durfte aus andern Gründen auch mir hierüber keine genaueren Angaben machen; denn sein Verfahren (welches er geheim hält), scheint gerade darauf zu beruhen, dass er das Radical dieses rothen Farbstoffes auf derjenigen Stufe der Oxydation zu erhalten weiss, wo es in den geeigneten Mitteln am auflöslichsten ist.

Nach der Methode des Hrn. Weiss wird das Krapproth in Breiform erhalten, und Hr. Weiss hat versucht, dasselbe in diesem Zustande zum Tafeldrucke anzuwenden. Die Manipulation des Bedruckens ist Hrn. Weiss noch nicht recht geläufig; er hat deshalb einige Färber zu gleichen Versuchen veranlasst, aus denen sich ergiebt, dass diese Art der Anwendung für den Tafeldruck von der grössten Wichtigkeit zu werden verspricht, sowohl was Dauerhaftigkeit der Farbe, als Schnelligkeit des Färbens anlangt. Das von Hrn. Weiss hierbei befolgte Verfahren ist dieses.

Die gebeizten Zeuge werden mit Krapproth bedruckt, 24 Stunden lang getrocknet, dann in einem verschlossenen Raume eine Stunde der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt, hierauf vollkommen wieder getrocknet und endlich ausgespült.

Nach der Art der Beize, welche man den Zeugen gegeben hat, ist, wie nicht anders zu erwarten, die Farbe des Druckes verschieden. Hr. Weiss hat hierüber viele Versuche, doch grösstentheils nur mit Salzmischungen angestellt. Hierbei hat es sich noch ergeben, dass nicht immer concentrirte Laugen zum Beizen nothwendig, dass sie dagegen in vielen Fällen nachtheilig sind. Folgende Combinationen von Salzen sind zum Beizen der Zeuge für den Druck geprüft worden *):

No. 1—6 incl. geben Ziegel- bis Zinnoberroth,
— 7 Violett, No. 8 Orange,
— 9—16 Rothviolett oder Violettroth,
— 17 Gelb.

---

*) Der Hr. Verf. hat die Güte gehabt, seiner Abhandlung Muster der nach den folgenden Angaben bedruckten Zeuge beizulegen, deren Farben sehr ausgezeichnet sind. D. Red.

Die Verhältnisse sind für 2 Pfd. Wasser berechnet.

1) 30 Gran Alaun und 5 Gran Zinnchlorür.
2) 30 — — — 5 — arsensaures Kali.
3) 30 — — — 5 — Salmiak.
4) 1 Loth essigsaure Thonerdeflüssigkeit (= 33 Gr. Alaun).
5) 110 Gran — — und 5 Gr. Oxalsäure.
6) 2 Unzen — — (= ½ Unze Alaun) u. 40 Gran Bleizucker.
7) 60 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit (= 12½ Gran Alaun) mit 60 Gran schwefelsaurem Eisenoxydul.
8) 120 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit mit 60 Gran Zinnchlorür.
9) 40 Gran kohlensaures Kali.
10) 40 — essigsaure Thonerdeflüssigkeit.
11) 40 — Brechweinstein.
12) 40 — weinsteinsaures Natron.
13) 40 — — —, 2 Pfd. Kalkwasser.
14) 80 — Salpetersäure, 2 Pfd. Kalkwasser.
15) 40 — Bleizucker.
16) 40 — doppelt-kohlensaures Natron.
17) Zinnchlorür mit Wasser; hier ist das Verhältniss nicht angegeben.

Wenn man eine durch diese Beizen erhaltene Farbenmustertafel betrachtet, so scheint es fast, als hänge der Erfolg sowohl von der Concentration der Lauge, als auch von der Natur des Beizmittels ab.

Es gaben z. B. 40 Gran essigsaure Thonerdeflüssigkeit und 2 Pfd. Wasser Violettroth

und 40 Gran Bleizucker u. 2 Pfd. Wasser Dunkelviolett.

Dagegen gaben 2 Unzen essigsaure Thonerdeflüssigkeit und 10 Gran Bleizucker mit 2 Pfd. Wasser ein feuriges Ziegel-Zinnoberroth.

Grossen Gewinn kann man sich noch versprechen, wenn die Einwirkung eines jeden Salzes für sich untersucht wird.

Uebrigens sind mir noch keine ähnlichen Versuche, wie die vorstehenden, bekannt geworden, und es dürfte deren weiterer Verfolg zu den wichtigsten Entdeckungen für die praktische Färberei führen.

XLVII.

Ueber die Auflöslichkeit des Silbers in schwefelsaurem Eisenoxyd.

Von

A. VOGEL in München.

Hr. Dr. Gustav Wetzlar in Hanau hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig Silber auflöst und dass eine um so grössere Menge Silber aufgelöst wird, je mehr freie Schwefelsäure in dem Eisensalze enthalten ist *).

Auch hat Wetzlar wahrgenommen, dass Silber aus einer neutralen salpetersauren Auflösung durch Eisenvitriol nicht ganz vollkommen ausgeschieden wird, was mit der bis dahin angenommenen Theorie im Widerspruche steht.

Um über das Verhalten des metallischen Silbers zur Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds nähere Aufschlüsse zu erlangen, hielt ich es für nicht ganz uninteressant, über diesen Gegenstand noch einige Versuche anzustellen.

In eine verdünnte kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd brachte ich ein polirtes Stück reinen gewalzten Silbers. Das Metall wurde sogleich angegriffen und bedeckte sich mit einem schwarzgrauen Ueberzuge. So wie die farblose Eisenauflösung mit dem Silber in's Kochen kam, nahm sie eine gelbe Farbe an und wurde durch das Erkalten wieder farblos. Ich überzeugte mich indessen, dass das Silber nicht die Veranlassung zu diesem Farbenwechsel war; denn als ich eine farblose Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ohne Zusatz von Silber bis zum Kochen erwärmte, wurde sie ebenfalls röthlich-gelb und behielt diese gelbe Färbung während des Kochens, ohne dass ich einen veränderten Oxydationszustand in derselben wahrnehmen konnte, und beim Abkühlen wurde sie wieder farblos, was ja auch mit mehreren gefärbten Metalloxyden der Fall ist, welche bei höheren Temperaturen andere Nüancen annehmen, ohne dadurch eine merkliche Veränderung zu erleiden.

---

*) S. Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik. 1828. Bd. II. S. 94.

Nachdem das Kochen der oben angegebenen Eisenauflösung etwa ¼ Stunde fortgesetzt war und das schwarz gewordene Stück Silber keine weitere Veränderung mehr zu erleiden schien, zog ich es zurück und brachte es in eine neue kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, in welcher es sich bei fortgesetztem Kochen nach einiger Zeit gänzlich auflöste. Aus der Flüssigkeit setzte sich nach einigen Tagen ein weiss-gelbliches Pulver ab, worauf wir später zurückkommen werden.

Die von dem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit wurde durch Kali, so wie durch Ammoniak, braunschwarz niedergeschlagen; Salzsäure bewirkte einen weissen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser in Salpetersäure unauflöslich, in Ammoniak aber gänzlich auflöslich war und sich wie Chlorsilber verhielt. Kaliumeisencyanid, welches die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd nicht fällte, brachte nun in derselben, nachdem sie mit Silber gekocht war und Silber aufgelöst enthielt, einen blauen Niederschlag hervor, indem sich dadurch etwas Eisenoxydul gebildet hatte.

Die mit einem Ueberschusse von Silber bis zur Trockne abgerauchte Flüssigkeit, der Rückstand in Wasser gekocht und noch kochend filtrirt, setzt nach 24 Stunden weisse Krystalle von schwefelsaurem Silberoxyd und metallisches Silber ab.

Die davon abgegossene, beinahe farblose Flüssigkeit wurde vom Kaliumeisencyanid blau, von Schwefelblausäure blutroth, und Salzsäure brachte darin einen bedeutenden weissen Niederschlag von Chlorsilber hervor, woraus sich ergiebt, dass schwefelsaures Silber hier mit schwefelsaurem Eisenoxydul und mit schwefelsaurem Eisenoxyd in einer Flüssigkeit zusammen bestehen könne, ohne von ersterem eine Zersetzung zu erleiden.

Keine dieser Erscheinungen wird wahrgenommen, wenn man Silber in eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt. Das Silber wird nämlich davon nicht angegriffen und die Flüssigkeit verändert ihre Farbe nicht.

Das schwefelsaure Eisenoxyd, welches ich zu den bezeichneten Versuchen angewendet hatte, war entstanden aus der Behandlung des grünen Vitriols mit Salpetersäure, was in mir die Besorgniss erregte, dass eine geringe Menge Salpetersäure zurückgeblieben sei, wodurch die Oxydation und Auflö-

sung des Silbers hätte begünstigt werden können. Aus diesem Grunde löste ich frisch bereitetes Eisenoxydhydrat in Schwefelsäure, welche von Salpetersäure vollkommen frei war, durch Kochen auf und brachte in die so viel als möglich neutrale kochende Auflösung ein Stück Silber. Aber auch hier wurde das Silber gleich schwarz und löste sich, nachdem die Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen erhalten war, gänzlich darin auf.

Auch das durch Rösten des grünen Vitriols entstandene schwefelsaure Eisenoxyd nahm Silber beim Kochen auf. Wenn die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls nur eine geringe Menge von schwefelsaurem Eisenoxyd enthält, so wird beim Aufkochen schon Silber davon aufgelöst, was freilich durch das grosse Uebermaass von schwefelsaurem Oxydul nach dem Abkühlen der Flüssigkeit zum Theil wieder reducirt wird.

Aus der concentrirten Auflösung des Eisens mit Silber setzt sich beim Abkühlen, wie wir schon oben angegeben haben, ein weiss-gelblicher Niederschlag zu Boden, welches sich aber nicht wie das von Lavini beschriebene Doppelsalz, aus Silberoxyd und Eisenoxyd, mit Schwefelsäure verbunden, sondern nur als ein Gemenge aus schwefelsaurem Silber mit etwas basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd und reducirtem Silber verhielt.

Um zu sehen, ob das Silber wirklich in einer solchen Menge aufgenommen werde, dass hieraus ein Doppelsalz entstehen könne, stellte ich noch folgenden Versuch an.

Eine halbe Unze bis zur Trockne abgerauchtes schwefelsaures Eisenoxyd wurde in 2 Unzen Wasser aufgelöst und in die im Kochen erhaltene Auflösung ein Stück Silber von 24 Gran an Gewicht gebracht und damit eine halbe Stunde gekocht. Nachdem das Silber aus der kochenden Auflösung zurückgezogen war, wog es nach dem Austrocknen noch 7,5 Gran, es waren also 16,5 Gran Silber von dem schwefelsauren Eisenoxyd aufgelöst worden, eine viel zu geringe Menge, um das angewendete schwefelsaure Eisenoxyd in ein Doppelsalz zu verwandeln.

Dass die oben erwähnte silberhaltige Eisenauflösung durch Kochsalz weiss gefällt wird, ist natürlich dem Silber zuzuschreiben; aber dieser weisse Niederschlag zeichnet sich dadurch aus, dass, wenn er in der Flüssigkeit schwebend erhal-

ten und mehrere Stunden den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, er seine weisse Farbe nicht merklich verändert. Die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds ist deshalb gewissermaassen als ein Schutzmittel gegen das Schwarzwerden des Chlorsilbers zu betrachten. Hiervon kann man sich schon bis auf einen gewissen Grad dadurch überzeugen, dass, wenn man zu einer Auflösung, welche schwefelsaures Eisenoxyd mit salpetersaurem Silber enthält, etwas Kochsalz bringt und das entstandene Chlorsilber den Sonnenstrahlen aussetzt, es nun viel länger weiss bleibt, als diess ohne Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd der Fall ist.

Eine ähnliche Erscheinung findet nach Gay-Lussac statt, wenn in dem Silbersalze, welches durch Kochsalz gefällt wird, etwas Quecksilber enthalten ist; in diesem Falle wird das Chlorsilber nicht mehr schwarz an der Sonne.

Ausser den Quecksilbersalzen und denen des Eisenoxyds scheint die Eigenschaft, das Schwarzwerden des Chlorsilbers an der Sonne zu verhindern, keinem der übrigen Salze anzugehören, wenigstens gewähren schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Zink und schwefelsaures Manganoxydul, welche mit salpetersaurem Silber versetzt und dann durch Kochsalz niedergeschlagen werden, dem Chlorsilber gegen die Sonnenstrahlen keinen Schutz; es wird hier eben so schnell schwarz, als wenn es mit Wasser vermengt der Sonne ausgesetzt wäre.

Wenn nun das schwefelsaure oder essigsaure Eisenoxyd, so wie die Quecksilbersalze, dem Schwarzwerden des Chlorsilbers entgegenwirken, so ist doch dieser Schutz nicht als ganz absolut zu betrachten, sondern erscheint nur vergleichsweise mit andern Salzen auffallend; denn nach einigen Tagen intrasiver Sonnenstrahlen gehen die weissen Niederschläge von Chlorsilber doch etwas in's Graue über, was freilich mit dem Chlorsilber, welches Quecksilberchlorür enthält, in einem geringeren Grade stattfindet, als diess mit den Eisenoxydsalzen der Fall ist.

Eben so wie durch schwefelsaures Eisenoxyd wird Blattsilber auch von einer Sublimatauflösung angegriffen; der metallische Glanz des Silbers verschwindet sogleich, wobei sich zuerst ein graues, dann durch Aufkochen der Flüssigkeit ein weisses Pulver bildet, welches an der Sonne nicht schwarz wird. Diese weisse, in Wasser unauflösliche Pulver nimmt durch Zusatz von

Ammoniak eine schwarze Farbe an, und aus der von dem schwarzen Pulver abgegossenen Flüssigkeit schlägt reine Salpetersäure ein weisses, an der Sonne schwarz werdendes Pulver nieder, welches sich wie Chlorsilber verhält.

Das im Sublimat durch Silber entstandene weisse Pulver, in einer Glasröhre erwärmt, sublimirt sich zum Theil, und der nicht flüchtige, in Ammoniak auflösliche Rückstand schmilzt bei erhöhter Temperatur zu einer gelblichen durchscheinenden Masse. Demnach besteht obiges Pulver aus Quecksilberchlorür (Calomel) und aus Silberchlorid. Man sieht, dass das Silber dem Sublimat nur einen Theil des Chlors entzieht, woraus die beiden genannten Chlorverbindungen hervorgehen.

Man kann durch anhaltendes Kochen dahin gelangen, die Sublimatauflösung gänzlich zu zersetzen, wenn man einen Ueberschuss von Blattsilber dazu anwendet, so dass sich nun kein Sublimat mehr in der Auflösung befindet, indem er gänzlich in Chlorsilber und Quecksilberchlorür verwandelt wird *). Weiter geht die Zersetzung des Sublimats von Seiten des Blattsilbers indessen nicht; denn wenn man Silberblättchen in kochendes Wasser bringt, in welchem sich Calomel schwebend befindet, so verlieren sie dadurch nicht merklich von ihrem Glanze. Man sieht also, dass im ersten Falle der Sublimat 1 Aeq. Chlor an das Silber abtritt, mit dem andern Aeq. aber in einer nicht durch Silber zersetzbaren Verbindung beharrt.

Schluss.

Es ergiebt sich aus den angestellten Versuchen:

1) Dass das Silber durch eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst wird.

2) Dass sich in diesem Falle kein Doppelsalz aus den Oxyden des Silbers und Eisens bildet, sondern dass hierbei reines schwefelsaures Silberoxyd entsteht, welches von dem gebildeten schwefelsauren Eisenoxydul nicht reducirt wird, sondern neben demselben bei Gegenwart des Eisenoxydsalzes in der Auflösung bestehen kann.

3) Dass das Chlorsilber, welches sich in einer Auflösung

*) Die kochende Auflösung von Sublimat erleidet durch Goldblättchen keine dergleichen Veränderung.

von schwefelsaurem oder essigsaurem Eisenoxyd schwebend befindet, den Sonnenstrahlen länger widersteht, als diess in den übrigen metallischen Salzen, mit Ausnahme der Quecksilbersalze, der Fall ist.

4) Dass die Sublimatauflösung vom Silber bis zur Hälfte zersetzt wird, indem der Sublimat dem Silber 1 Aeq. Chlor abtritt, woraus Chlorsilber und Quecksilberchlorür entstehen.

XLVIII.

Ueber die Thonarten und die Einwirkung derselben auf das Kochsalz.

Von

THOMAS LEYKAUF in Nürnberg.

(Aus Leuchs's polytechn. Zeitung. No. 23.)

Bekanntlich kommen in der Natur die verschiedenartigsten Verbindungen von Kieselsäure mit Thonerde theils rein, theils mit fremdartigen Körpern vereinigt vor. Aber auch der Gehalt des Thons an Kieselerde und Thonerde berechtigt uns nicht zu dem Schlusse, dass die chemische Zusammensetzung des Thones wirklich die sei, welche die Menge der durch Analyse gefundenen Kiesel- und Thonerde angiebt.

In vielen Fällen führt der Thon Thonerdehydrat, welches durch anhaltendes Kochen des Thons mit Kali (vor dem Glühen) gelöst werden kann. Eben so erhält man die Menge des etwa im Thone vorhandenen Kieselerdehydrats, indem man mit Salzsäure fällt, bis zur Trockne abdampft und die Masse mit Wasser behandelt, in welchem sich die salzsaure Thonerde löst, während die Kieselerde zurückbleibt. Dass das Abdampfen bis zur Trockne und die Lösung mit heissem Wasser vorgenommen werden muss, ist bekannt.

Nach dem Behandeln der Thonarten mit kochendem Kali im Ueberschuss löst sich aus denselben durch neues Kochen mit Kali weder Kieselerde noch Thonerde, beide sind folglich nicht mehr als Hydrate vorhanden. Jedoch findet man bei den Analysen der Thone, dass die Gewichtsverhältnisse der Kieselerde und Thonerde einander nie vollkommen nach einem festen stöchiometrischen Verhältnisse entsprechen.

Reducirt man die gefundenen Gewichtsmengen der Kieselerde und Thonerde auf ihr Atomenverhältniss, so ergeben sich zwar immer annähernde Werthe

von 1 At. Kieselerde zu 1 At. Thonerde oder
— 1 — — — 2 — —
— 3 — — — 1 — —
— 1 — — — 1½ — —,

aber nur höchst selten fallen die erhaltenen Atome mit der wahrscheinlichen, den gefundenen Werthen nahe liegenden Atomenformel zusammen, so genau auch die Analyse gearbeitet sein mag. Da nun aber die erhaltene Kieselsäure und Thonerde chemisch rein sind, so muss in den in der Natur vorkommenden Thonarten oft Kieselerde mechanisch beigemengt sein. Dasselbe könnte man zwar von der Thonerde, aber mit weit grösserer Unwahrscheinlichkeit, annehmen.

Die Kieselerde ist im wasserfreien Zustande wirklich in manchen Thonarten mechanisch beigemengt vorhanden, und man findet schon nach dem Glühen mit Kali und Zerlegen mit Salzsäure, dass ein Niederschlag eines in genannter Säure schwerer und eines darin leichter zerlegbaren Silicates (kieselsaures Kali) vorhanden ist, besonders wenn die Schmelzung mit weniger als 3 Gewichtstheilen kohlensaurem Kali auf 1 Th. Thon vorgenommen wurde.

Dieses durch verdünnte Salzsäure schwerer zerlegbare kieselsaure Kali giebt nach dem Auswaschen, abermaligem Glühen mit Kali und Zerlegen mit Salzsäure reine Kieselerde, ohne Spuren von Thonerde.

Da nun aber in denjenigen Thonarten, in welchen die gefundenen Mengen der Kieselerde und Thonerde mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung übereinstimmten, die Kieselerde stets in einem Ueberschusse von Salzsäure sich löste, so nahm ich an, dass das Kali zuerst auf die im Thon gebundene Kieselerde und Thonerde reagire, und dass erst bei höherer Temperatur und grösserer Kalimenge die freie Kieselerde sich mit dem Kali verbinde. Diese Vermuthung wurde um so wahrscheinlicher, als die erhaltenen Gewichtstheile Kieselerde und Thonerde, die in der überschüssigen Salzsäure leicht löslich waren, einer stöchiometrischen Formel ungemein nahe lagen, besonders bei Thonarten, welche viel Kieselsäure enthielten und

in welchen sich öfters in 100 Theilen 65 Th. Kieselerde mit 24 Th. Thonerde in überschüssiger Salzsäure lösten, während sich noch 8—10 Theile Kieselsäure mit Kali als schwerlöslich in Salzsäure vorfanden.

Durch den verschiedenen Kieselsäuregehalt der Thonarten, welcher gewöhnlich zwischen 50—75 p.C. liegt, erhält man auch verschiedene Reactionen derselben auf Salze, und namentlich auf Kochsalz in der Glühhitze. Thone, welche nur 50 p.C. Kieselerde enthalten, treiben in hoher Rothgluth aus dem Kochsalze fast gar keine Salzsäure aus, während Thone von grösserem Gehalt an Kieselerde das Kochsalz zersetzen und die Salzsäure grösstentheils ausscheiden.

Aus solchen mit Kochsalz geglühten Thonarten lässt sich dann durch Essigsäure die Kieselerde fällen und die Thonerde lösen. Die Reaction der Kieselsäure in dem Thone mag wohl auch bei dem Gemische von Braunstein, Kochsalz und Thon, welches bei Erzeugung des Schmiedeeisens aus Gusseisen in Puddelöfen angewandt wird, nicht ohne nützende Wirkung sein.

XLIX.

Beitrag zur Heliographie.

Von

G. OSANN.

Für diejenigen, welche sich mit Hervorbringung von Lichtbildern beschäftigen, dürfte die Mittheilung eines neuen Verfahrens hierzu nicht ohne Interesse sein. Es besteht in der Anwendung einer Auflösung von ameisensaurem Silberoxyd in Wasser. Diese Substanz empfiehlt sich zur Hervorbringung von Lichtbildern nicht blos dadurch, dass sie ausserordentlich leicht durch die Einwirkung des Lichts zersetzt wird, sondern auch dadurch, dass ihre Auflösung in Wasser vollkommen wasserhell ist, daher gebraucht werden kann, um auf Papier übertragen zu werden.

Ich bereite das ameisensaure Silberoxyd durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von ameisensaurem Baryt mit schwefelsaurem Silberoxyd.

Die Einrichtung meiner *Camera obscura* ist folgende. In

dem Kasten derselben, dem biconvexen Glas gegenüber, wird auf einem hin- und herschiebbaren horizontalen Brete ein verticales angebracht. An dem horizontalen ist ein Draht befestigt, wodurch dasselbe hin- und hergeschoben werden kann. Auf dem verticalen befindet sich ein Rahmen von Holz, über welchen ein Papier gespannt und der vermöge eines zweiten, welcher so weit ist, dass er den ersten in sich einschliesst, befestigt wird. An der vordern Seite der *Camera obscura*, neben dem biconvexen Glase, ist eine kleine mit einem Schieber verschliessbare Oeffnung angebracht. Durch diese Oeffnung sieht man, während mittelst des Drahtes das Bret genähert oder entfernt wird, um es in den Brennpunct zu bringen. An dem Drahte ist ein verschiebbarer Kork befestigt, mittelst dessen die Stelle am Drahte bezeichnet wird, bis zu welcher das Bret hineingeschoben werden muss, um den obigen Punct zu finden.

Man bestreicht nun das Papier, auf welchem man die Lichtzeichnung hervorbringen will, mehrmals mittelst eines Pinsels mit der Auflösung von ameisensaurem Silberoxyd, lässt sie im Dunkeln trocknen und bringt dann das Papier, in den Rahmen eingeklemmt, in die *Camera obscura*.

Die Schnelligkeit, mit welcher Lichtbilder entstehen, hängt von der Temperatur der Lichtstrahlen ab. Bei Temperaturen unter 0° kann man Tage lang warten, bevor sich ein Bild erzeugt, hingegen entsteht bei einer Temperatur von ungefähr + 10°R. ein solches schon in 2 Stunden. Ueber die Wirkung der Lichtstrahlen im Sommer habe ich noch keine Versuche anstellen können, da ich diese Entdeckung erst in diesem Winter gemacht habe.

Man erhält ein vollkommen deutliches und scharf gezeichnetes Bild. Die von den Lichtstrahlen getroffenen Stellen haben eine hellröthlich-bräunliche Farbe; die beschatteten haben die Farbe des Papiers.

Nachdem die Lichtstrahlen hinlänglich eingewirkt haben, nimmt man den Rahmen mit dem Papier heraus und bringt es in eine Schale mit destillirtem Wasser. Man erwärmt jetzt das Wasser, während man die Schale zudeckt, lässt dann dasselbe ablaufen und wiederholt diese Operation einige Male. Die Absicht hierbei ist, das noch nicht zersetzte ameisensaure Silberoxyd

auszuwaschen. Man trocknet das Papier und hat nun eine Zeichnung, welche sich nicht mehr verändert.

Bei der niederen Temperatur, welche jetzt wieder eingetreten ist, habe ich meine Versuche unterbrechen müssen. Ich vermuthe, dass man diess Verfahren sehr gut wird anwenden können, um Silhouetten hervorzubringen.

Würzburg, den 21. Febr. 1840.

L.

Ueber das Telluräthyl.

Von

WOEHLER.

(Gött. gel. Anzeigen. 113. St. 1840.)

Der königl. Societät der Wissenschaften ist unter dem 24. Junius von dem Prof. Wöhler eine Notiz über eine von ihm dargestellte Verbindung des Aetherradicals mit Tellur mitgetheilt worden. Die Existenz dieser Verbindung ist besonders in sofern von Interesse, als sich dadurch die merkwürdige Analogie zwischen Schwefel und Tellur auch darin bewährt, dass dieser metallartige Körper, gleich dem Schwefel, als Element in die organische Zusammensetzung eingehen und darin den Sauerstoff vertreten kann. Der neue Körper ist ein Aether, der an der Stelle des Sauerstoffes eine äquivalente Menge Tellur enthält.

Die Bildung des Telluräthyls geschieht sehr leicht durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Aethyloxydbaryt mit Tellurnatrium, deren Auflösungen in Wasser mit einander destillirt werden. Um die leichte Oxydation des letztern an der Luft möglichst zu verhüten, bringt man es in festem Zustande, so wie es durch Glühen von Tellur oder nativem Tellurwismuth mit kohlensaurem Natron und Kohle erhalten worden ist, in die bereits im Destillationsgefäss enthaltene und erwärmte Barytsalzlösung. Das Telluräthyl geht, anfänglich unter hohem Aufschäumen des Gemisches, mit Wasser über.

Es ist ein tief gelbrothes Liquidum, ungefähr wie Brom, nur heller; es ist schwerer als Wasser, worin es sich nur unbedeutend auflöst; es besitzt einen sehr starken, höchst wider-

wärtigen, lange haftenden Geruch, der zugleich an den des Schwefeläthyls und den des Tellurwasserstoffgases erinnert. Dabei scheint es in hohem Grade giftig zu sein. Sein Siedepunct ist unter + 100°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weissen, leuchtenden, blaulich gesäumten, sehr sonderbar aussehenden Flamme und unter Verbreitung eines dicken weissen Dampfes von telluriger Säure. An der Luft bedeckt es sich mit einer anfangs gelblichen, nachher weiss werdenden Rinde und verwandelt sich nach und nach gänzlich in tellurige Säure. Wird es dabei vom directen Sonnenlichte getroffen, so fängt es sogleich an zu rauchen und seine Oxydation geht dann augenscheinlich schneller vor sich, wiewohl, selbst in reinem Sauerstoffgas, nicht so heftig, dass eine freiwillige Entzündung eintritt. Von Salpetersäure wird es mit grosser Heftigkeit und unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Mischt man zu dieser Auflösung Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein schweres farbloses Liquidum in ölartigen Tropfen aus, dessen Natur nicht untersucht ist.

Nach der Aetherformel berechnet, muss das Telluräthyl 68,53 p. C. Tellur enthalten. Die Analyse gab 68,75. Denn 0,560 Gr. Telluräthyl, in Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Salzsäure durch längeres Erhitzen vollständig zerstört, gaben durch Reduction mit schwefliger Säure 0,385 metallisches Tellur, im leeren Raume getrocknet. Es ist also das einfache Aethyltelluret = $C_4H_{10}Te$ und besteht in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	26,14
Wasserstoff	5,33
Tellur	68,53
	100,00.

Das Bitelluretum würde 81 p. C. Tellur enthalten.

LI.

Vorläufige Notiz über die Bildung und Darstellung des blauen Titanoxyds auf trocknem Wege und über die Ursache der blauen Farbe mancher Hohofenschlacken.

Von

CARL KERSTEN in Freiberg.

(Vom Verf. mitgetheilt aus Poggend. Annalen.)

So vollständig unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Titansäure sind, so gering sind sie in Bezug auf den blauen Körper, welchen Zinn, Zink und Eisen in Titanauflösungen erzeugen, und grossentheils reduciren sie sich auf blosse Vermuthungen und Annahme von Analogien.

Ich habe über diesen Gegenstand zahlreiche Versuche angestellt, welche bestätigt haben, dass das Titan noch eine niedrigere Oxydationsstufe als die Titansäure bildet, und dass der erwähnte, hinsichtlich seiner Zusammensetzung gegenwärtig noch problematische blaue Körper, den man bisher nur auf dem nassem Wege zu erzeugen vermochte, auch auf mehrfache Weise *auf dem trocknen Wege* gebildet und dargestellt werden kann.

Die Bildung und respective Darstellung dieses Körpers findet statt:

1) Wenn Zinkdämpfe über weissglühende Titansäure geleitet werden. Diese nimmt hierbei eine schmuzig-blaue Farbe an, verliert diese aber und wird wieder weiss, wenn man Sauerstoffgas in hoher Temperatur darüber leitet.

2) Dadurch, dass man metallisches *Zink* (oder Zinkoxyd mit Kohlenpulver gemengt) in einen Porcellantiegel bringt, dasselbe mit Titansäure oder titansäurehaltigen Erdensilicaten bedeckt und den Tiegel sodann gut verschlossen einer mehrstündigen Weissglühhitze aussetzt. Hierdurch werden *lavendelblaue* geschmolzene Massen erhalten, welche undurchsichtig sind und neben Zinkoxyd blaues Titanoxyd enthalten.

3) Durch Schmelzung mancher titansäurehaltiger Verbindungen, namentlich titansäurehaltiger Kalk- und Thonerdesilicate in Berührung mit *Frisch-* oder *Roheisen*, bei Abschluss der Luft, in Weissglühhitze. Die zuvor farblosen Silicate erscheinen hierauf mehr oder weniger blau gefärbt.

4) Durch ähnliche Behandlung der genannten titansäurehaltigen Silicate mit metallischem *Zinn*. Ein kleiner Zusatz von Kohlenpulver scheint die Bildung der blauen Gläser zu befördern.

5) Endlich habe ich, im Gegensatze zu den Beobachtungen anderer Chemiker, gefunden, dass die Titansäure unter gewissen Umständen durch Wasserstoffgas zu blauem Titanoxyd, und zwar von vorzüglich schöner blauer Farbe, reducirt wird. Trägt man möglichst fein zerriebene Titansäure in eine überwiegende Menge in einem Porcellan- oder Platintiegel schmelzenden „sauren" phosphorsauren Natrons, so löst sie sich darin ziemlich leicht bei mässiger Hitze auf, und es resultirt eine durchscheinende weisse Salzmasse. — Wird diese Masse in einer Kugelröhre von strengflüssigem Glase möglichst stark erhitzt und über dieselbe durch Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas geleitet, so nimmt die Masse anfänglich auf der Oberfläche eine schöne *lavendelblaue* Farbe an. Digerirt man nach Beendigung des Versuches den Inhalt der Kugelröhre mit Wasser, so löst sich das phosphorsaure Salz unter Zurücklassung von blauem Titanoxyd, dessen Farbe ausnehmend schön ist, auf. Dasselbe wurde zwei Monate mit Wasser in Berührung gelassen, ohne dass es hierbei seine blaue Farbe veränderte oder verlor. Das auf diese Weise dargestellte Titanoxyd ist an der Luft beständig, verwandelt sich aber bei dem Glühen unter Zutritt der Luft und in Sauerstoffgas in ein weisses Pulver, welches Titansäure ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird diese blaue Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* zerlegt; beim Erwärmen mit dieser Säure verliert sie aber ihre Farbe und verwandelt sich in Titansäure. Aus der farblosen Auflösung wird diese Säure durch Zink, Zinn und Eisen wiederum zu blauem Oxyd reducirt.

6) Wird auf den Boden eines Porcellantiegels gereinigtes Zink gebracht, dasselbe sodann mit einem Gemenge von Titansäure und saurem phosphorsaurem Natron bedeckt, oder, besser noch, mit der durch Zusammenschmelzen dieser Substanzen erhaltenen Salzmasse, und der Tiegel hierauf mehrere Stunden stark erhitzt, so erhält man blaue, bisweilen violette Salzmassen, welche sich, mit Zurücklassung des blauen Körpers und des Antheils Zinkoxyd, welcher sich nicht in dem phosphorsauren Alkali aufgelöst hatte, in Wasser auflösen.

7) Aehnliche Resultate werden erhalten, wenn statt Zink, Zinn oder Eisen angewendet werden.

Nach den beiden letztgenannten Verfahrungsarten bekommt man indessen das blaue Titanoxyd weniger rein und von keiner so schönen blauen Farbe, als durch die Reduction der Titansäure mittelst Wasserstoffgases. — Der Umstand, dass ich in mehreren blauen Eisenhohofenschlacken aus verschiedenen Ländern kleine Mengen Titansäure fand, und dass diese Schlacken einen ähnlichen blauen Farbenton, wie das von mir auf trocknem Wege dargestellte blaue Titanoxyd, zeigten, brachte mich auf die Vermuthung, ob nicht vielleicht die blaue Farbe mancher Hohofenschlacken, statt von Eisenoxydul oder Manganoxyd, wie gegenwärtig angenommen wird, von Titanoxyd herrühren möchte. — Nach den so eben mitgetheilten Thatsachen schien es mir nämlich nicht unwahrscheinlich, dass die Titansäure, welche man sehr häufig in Eisenerzen findet, nachdem sie sich bei dem Hohofenprocesse in den gebildeten Schlacken aufgelöst hat, durch das flüssige Roheisen zu Titanoxyd reducirt werden könne, ähnlich wie *aus einer Auflösung auf nassem Wege* und wie bei einigen der mitgetheilten Versuche. War diese Vermuthung in der Wirklichkeit begründet, so musste man auch aus den wesentlichen Bestandtheilen der Hohofenschlacken mittelst Titansäure auf dem angedeuteten Wege blaue Erdengläser im Kleinen darstellen können! — Die beharrliche Verfolgung dieser Aufgabe führte endlich zu befriedigenden Resultaten. Es gelang, nicht allein durch Zusammenschmelzen von Kieselerde, Kalkerde, Thonerde, Titansäure und Eisen — sämmtlich chemisch rein — *blaugefärbte* Erdengläser zu erzeugen, welche manchen blauen Hohofenschlacken täuschend ähnlich sind, sondern auch aus den genannten Erden in Verbindung mit Titansäure und *eisenfreiem* Zink oder chemisch reinem Zinn.

Ich trage demnach kein Bedenken, die individuelle Ansicht auszusprechen, *dass das blaufärbende Princip in manchen blauen Eisenhohofenschlacken blaues Titanoxyd sei.*

Eine ausführliche Relation über die Versuche, deren Resultate ich in vorstehender Notiz kurz mittheilte, wird in einem der nächsten Hefte dieses Journals erfolgen, so wie ich über-

haupt beabsichtige, die Ermittelung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Titanoxyds zum Gegenstande weiterer Untersuchungen zu machen.

Schliesslich sei mir noch die Bemerkung verstattet, dass das blaue Titanoxyd auch in *technischer* Beziehung Beachtung verdient. Ich habe mittelst desselben auf Porcellan blaue Glasuren erzeugt, welche zwar nicht die Lieblichkeit der Kobaltglasuren besitzen, diesen aber unter allen anderen blauen Glasuren am nächsten kommen, überdiess eine ziemliche Dicke zeigen.

Freiberg, im Dec. 1839.

LII.

Ueber die Beryllerde.

Ueber das Verhalten der Beryllerde gegen die Alkalien sind gleichzeitig von C. G. Gmelin und dem Grafen F. Schaffgotsch sehr interessante Beobachtungen gemacht worden.

Reine salzsaure Beryllerde, bemerkt der zuerst genannte Chemiker *), löst sich in einem Ueberschusse von *kalter* kaustischer Kalilauge vollkommen auf; wird aber die Flüssigkeit erhitzt (es ist nicht einmal nothwendig sie bis zum Sieden zu erhitzen), so scheidet sich die Beryllerde, wenn die Flüssigkeit hinreichend mit Wasser verdünnt ist, so vollständig aus, dass, wenn die abfiltrirte Flüssigkeit zuerst mit Salzsäure, hierauf mit Ammoniak übersättigt wird, keine Spur des Niederschlages entsteht. Die aus ihrer Auflösung in Kalilauge ausgeschiedene Beryllerde hat ihre Auflöslichkeit in kalter Kalilauge gänzlich verloren. Wird dagegen Beryllerde aus ihren Auflösungen in Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, hierauf mit kochendem Wasser wiederholt ausgewaschen, oder mit Wasser, unter Zusatz von kaustischem Ammoniak, längere Zeit gekocht, so wird sie dadurch ihrer Fähigkeit, in kalter kaustischer Kalilauge sich aufzulösen, nicht verlustig, vielmehr löst sie sich darin mit grösster Leichtigkeit auf. Die Beryllerde geht, wenn sie durch Kochen ihrer Auflösung in Kali niedergeschlagen wird, keine Verbindung mit dem Kali ein; denn

*) Poggend. Ann. 1840. No. 5.

wenn man die gut ausgewaschene Erde in Salzsäure auflöst, die Auflösung durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, die abfiltrirte Flüssigkeit abdampft und den Rückstand glüht, so bleibt keine Spur einer feuerbeständigen Substanz zurück.

Wenn man die Beryllerde in einem Ueberschusse einer *sehr concentrirten* Kalilauge auflöst, so trübt sich die Auflösung beim Kochen nicht; wird sie aber mit einer gewissen Wassermenge gemischt, so trübt sie sich beim Kochen schwach; filtrirt man die Flüssigkeit und setzt mehr Wasser zu, so erfolgt stärkere Trübung beim Kochen, bis endlich alle Beryllerde ausgeschieden ist und bei fortgesetztem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser keine weitere Trübung der Flüssigkeit beim Kochen mehr erfolgt.

Kohlensaures Ammoniak, welches das aus seiner Verbindung mit Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagene Beryllerdehydrat leicht auflöst, und dessen man sich gewöhnlich zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bedient, löst von der aus der Auflösung in Kalilauge durch Kochen ausgeschiedenen Beryllerde so gut wie gar nichts auf, auch wenn eine grosse Menge einer concentrirten Lösung desselben lange und wiederholt mit der Erde digerirt wird; eben so ist sie in kohlensaurem Kali, womit sie digerirt wird, in diesem Zustande ganz unlöslich. In Säuren dagegen löst sich eine solche, in kaustischem Kali und in kohlensaurem Kali und Ammoniak unlösliche Beryllerde mit grösster Leichtigkeit auf, und wenn sie aus dieser Auflösung durch Ammoniak ausgeschieden wird, so ist sie jetzt sowohl in kaltem kaustischem Kali, als in kohlensaurem Kali und Ammoniak wieder auflöslich.

Wird salzsaure Beryllerde mit einer kalten wässerigen Lösung von einfach-kohlensaurem Kali versetzt, so löst sich der Niederschlag in einem Ueberschusse des kohlensauren Kali's wieder vollkommen auf. Wird die concentrirte Auflösung gekocht, so scheidet sich nur wenig Beryllerde aus; sie scheidet sich aber in bedeutender Menge aus, wenn die Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt und dann gekocht wird. Doch ist, auch wenn man eine sehr grosse Wassermenge zugesetzt hatte, die Ausscheidung nicht ganz vollständig, indem aus der abfiltrirten und mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit durch kaustisches Ammoniak noch Spuren von Erde niedergeschlagen werden.

Die aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde ist schwer auszuwaschen; sie verschleimt das Papier und das Abwaschwasser läuft äusserst langsam ab. Vollkommen ausgewaschen, entwickelt sie mit Salzsäure nicht die geringste Spur von Gas, woraus sich ergiebt, dass sie weder kohlensaure Beryllerde ist, noch kohlensaures Kali in chemischer Verbindung enthält. Wird ihre Auflösung in Salzsäure durch Ammoniak niedergeschlagen und die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, so verflüchtigt sich der Rückstand beim Erhitzen vollkommen. *In wässrigem kaustischem Kali löst sich die aus kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde in der Kälte vollkommen auf,* und aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird die Beryllerde beim Kochen ebenfalls vollständig ausgeschieden. Die Beryllerde scheidet sich mithin beim Kochen ihrer Auflösung in kaustischem Kali in einer anderen Modification aus, als beim Kochen ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali; im ersteren Falle ist sie nämlich in kalter kaustischer Kalilauge unauflöslich, im letzteren auflöslich.

Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bietet sich nun folgende sehr einfache Methode dar.

Die salzsaure Auflösung beider Erden wird mit einer kalten kaustischen Kalilauge so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder völlig verschwunden ist, worauf die mit Wasser gehörig verdünnte Flüssigkeit eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten wird; die ausgeschiedene Beryllerde wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, die Thonerde aber aus ihrer Auflösung in Kali auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Hat man beide Erden im Zustande von Hydrat, wie sie z. B. aus ihrer Auflösung in Salzsäure durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen werden, so kann man sie zuerst mit einer starken Kalilauge erhitzen, hierauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnen und einige Zeit im Sieden erhalten.

Ist, wie gewöhnlich, den beiden Erden Eisenoxyd beigemengt, so scheint das einfachste Mittel, das Eisenoxyd zu entfernen, auf den ersten Anblick das zu sein, das Gemenge mit einem Ueberschusse von kalter kaustischer Kalilauge zu behandeln, wodurch die Thonerde und Beryllerde aufgelöst würden,

das Eisenoxyd dagegen unaufgelöst zurückbliebe. Wenn man aber auch einen sehr grossen Ueberschuss von Kalilauge anwendet, so scheidet sich das Eisenoxyd nicht rein aus, sondern beryllerdehaltig; die Flüssigkeit geht sehr schwer durch das Filter, indem der schleimige Niederschlag die Poren desselben verstopft; sie erscheint zwar vollkommen klar, ist jedoch gelblich gefärbt, und es scheidet sich nach einigen Tagen, auch wenn sie in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrt wird, noch etwas unreines Eisenoxyd aus derselben aus.

Ich bediente mich daher zur Trennung dieser drei Salzbasen folgender Methode. Die salzsaure Auflösung derselben wird mit kalter kaustischer Kalilauge so lange versetzt, bis das ausgeschiedene Eisenoxyd eine hellbraune Farbe hat, die bei weiterem Zusatz von Kali nicht dunkler wird; hierauf wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten. Die ausgeschiedene eisenhaltige Beryllerde wird auf einem Filter ausgewaschen, geglüht und gewogen, die in der Kalilauge aufgelöste Thonerde aber auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die eisenhaltige Beryllerde wird hierauf mit Salzsäure digerirt, in welcher sie sich im geglühten Zustande zwar langsam, aber vollständig auflöst, der Ueberschuss der Säure durch Abdampfen grösstentheils entfernt, hierauf die Flüssigkeit mit einer concentrirten Kalilauge gelinde erwärmt, bis das Eisenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe und flockig sich ausgeschieden hat, worauf es ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Zieht man sein Gewicht von dem der eisenhaltigen Beryllerde ab, so erhält man das Gewicht der reinen Beryllerde.

Die Beobachtungen des Hrn. Grafen Schaffgotsch, *Pogg. Ann. 1840. No. 5,* bestätigen das Vorstehende.

LIII.

Preisaufgaben.

1) Physiologische Preise.

In Bezug auf die am 28. Mai 1838 aufgegebenen und im 101sten Stücke der *Göttinger gelehrten Anzeigen* desselben Jahres veröffentlichten *Preisaufgaben* machen die Unterzeichneten bekannt:

Dass eine Beantwortung der ersten Aufgabe

„eine auf genaue und quantitative Versuche begründete Erforschung

a) der zuerst von Eberle beobachteten, auflösenden oder chymificirenden Wirkung, welche die Schleimhaut des Magens bei Gegenwart einer Säure auf die Nahrungsmittel ausübt; und

b) der Wirkungsweise des Lab bei der Gerinnung der Milch"

nicht eingegangen ist, und dieselbe daher mit der Bestimmung von Neuem aufgegeben wird, dass spätestens am 1. März 1841 die Beantwortungen derselben eingegangen sein müssen;

dass dagegen der mit dem Motto „*Dies diem docet*" bezeichneten Beantwortung der zweiten Preisaufgabe

„ob die sogenannten unorganischen Elemente auch dann in den Pflanzen sich finden, wenn sie denselben von aussen nicht dargeboten werden, und ob jene Elemente so wesentliche Bestandtheile des vegetabilischen Organismus sind, dass dieser sie zu seiner vollständigen Ausbildung durchaus bedarf?"

der Preis zuerkannt werden soll, sobald der Verfasser seine werthvolle Arbeit vervollständigt haben wird:

1) durch eine genaue chemische Analyse des von ihm zu den angestellten Versuchen angewandten, mit Säuren behandelten Sandes;

2) durch die Untersuchung der Einwirkung, welche *längere* Zeit hindurch angewandtes kohlensäurehaltiges Wasser auf solchen Silicate enthaltenden Sand etwa ausübt, und

3) durch die Ausmittelung des Einflusses, den etwa die Substanz der Gefässe, in denen die analysirten Pflanzen erzogen wurden, auf den Gehalt derselben an unorganischen Elementen gehabt haben, was am füglichsten auf die Weise würde geschehen können, dass der Verfasser noch mit wenigstens *einer* schnellwachsenden Pflanze (z. B. mit Buchweizen oder Kresse) vergleichende Versuche in Blumentöpfen von der früher benutzten Art und in Glasgefässen anstellte.

Auch wünscht man, dass der Verfasser die Beantwortung der ersten Abtheilung der Preisfrage bestimmter hervorhöbe, und erwartet, dass derselbe eine Probe des zu den Versuchen benutzten Sandes, so wie von den nachträglich noch zu analysirenden Pflanzen einschicke.

Zugleich haben die Unterzeichneten anzuzeigen, dass der-

selbe Freund der Wissenschaft, von welchem die Preise für die Lösung der obigen Aufgaben ausgesetzt sind, wiederum zwei Preise, jeden von 30 Pistolen, bestimmt hat:

1) Für eine gründliche physiologisch-chemische Untersuchung der Natur des *Chlorophylls*, mit besonderer Berücksichtigung der Elementarzusammensetzung seiner Bestandtheile, und derjenigen Folgerungen, welche daraus hinsichtlich seiner Entstehung und seiner Veränderungen in den Pflanzen gezogen werden können.

2) Für die Lösung der Frage: „Ist der *Milchzucker* aus der Milch verschiedenartiger Thiere identisch, oder giebt es verschiedene Arten von Milchzucker?“ — Es wird verlangt, dass der Milchzucker wenigstens aus den folgenden sechs Milcharten, nämlich aus Hunde-, Kuh-, Pferde-, Esel-, Ziegen- und Frauenmilch rein dargestellt, dass von diesen sechs Milchzukkerproben das Atomgewicht bestimmt und die Elementaranalyse gemacht, so wie dass in Bezug auf ihre Eigenschaften namentlich auch die Frage entscheidend beantwortet werde, ob und unter welchen Umständen sie gährungsfähig seien und welche Producte sie bei der Gährung liefern.

Die Concurrenzschriften müssen in deutscher, lateinischer oder französischer Sprache leserlich geschrieben und mit einem Motto, so wie mit einem versiegelten Zettel, welcher aussen mit demselben Motto bezeichnet ist, innen aber den Namen, Stand und Wohnort des Verfassers enthält, vor dem 1. März 1842 an einen der Unterzeichneten portofrei eingesendet werden.

Göttingen, den 28. Mai 1840.

F. G. Bartling. A. A. Berthold. F. Wöhler.

---

2) Auszug aus dem Programm der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Harlem für das Jahr 1840.

Die Gesellschaft wiederholt folgende Fragen aus dem Gebiete der Chemie zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1842.

1) Welches ist die Natur des Chlorophylls (Phyllochlor, Chromüle) in den Pflanzen? Welche Form und Zusammensezzung besitzt dasselbe, und welches sind die Charaktere, durch die es sich von den übrigen vegetabilischen Substanzen unterscheidet? Ist es verschieden nach Verschiedenheit der Pflanzen,

und worin liegt diese Verschiedenheit? *(qu'est ce qui constitue cette difference?)* Welches sind die Umstände, durch die es während der Vegetation in den Pflanzen erzeugt, verändert oder modificirt wird? *(S. Pelletier und Caventou, Ann. de chimie et phys. T. IX. 194. Macaire Prinsep. ibd. T. 38. 415. Mulder Scheikundig Archiv. T. II. p. I.)* Berzelius's Untersuchungen sind nicht erwähnt und scheinen der Gesellschaft unbekannt geblieben zu sein.

2) Da die Versuche von Lavoisier, Seguin, H. Davy, Pfaff, Allen und Pepys, Dulong, Despretz, Prout und Andern über die Respiration in mehreren Fällen widersprechende Resultate gegeben haben und unsere chemischen Kenntnisse in Bezug auf diesen Gegenstand noch sehr beschränkt sind, so verlangt die Gesellschaft eine kritische Revision und, so weit nöthig, die Wiederholung dieser Versuche, so wie die Lösung folgender Fragen: Welches ist der Unterschied in der Zusammensetzung der eingeathmeten und der ausgeathmeten Luft? Wird während der Respiration Stickstoff absorbirt? Ist eine dem Sauerstoff der Luft gleiche Menge von Sauerstoff in Verbindung mit Kohlenstoff in dem ausgeathmeten kohlensauren Gase enthalten? Wird Stickstoff bei der Respiration aus dem Blute ausgeschieden? Was bemerkt man im Allgemeinen während der Respiration der Thiere verschiedener Classen? Welche Folgerungen lassen sich aus einer ausgedehnteren Kenntniss der Respiration zur Erklärung der Veränderungen ziehen, welche das Blut durch dieselbe erleidet? (Die Gesellschaft wünscht, dass man sich bei Beantwortung dieser Fragen an Thatsachen halte, ohne sich in gewagte Vermuthungen einzulassen.)

3) Welches ist die Zusammensetzung der Eisenerze, die sich in Holland finden, und welche derselben können zur Darstellung von gutem Eisen dienen? Welche Eisensorten kann man aus den Erzen dieses Landes fabriciren, und in welchem Zusammenhange steht die Zusammensetzung dieser Erze zu dem daraus dargestellten Eisen? Welches sind die Eigenschaften und unterscheidenden Charaktere der aus mehreren Oxyden dargestellten Eisensorten, und welche Modificationen muss man bei den gewöhnlichen Verfahrungsweisen eintreten lassen, um die Eisenfabrication zu verbessern?

4) Unter die folgenreichsten Entdeckungen, welche vorzüglich

ein neues Licht auf die Erscheinungen des lebenden Körpers zu werfen scheinen, gehört die einer neuen chemischen Wirkung, welche Hr. Berzelius *Katalyse* nennt. Die Gesellschaft verlangt, dass diese Wirkung in allen ihren Beziehungen studirt werde, dass man die Substanzen, welche diese Wirkung gezeigt haben, unter sehr verschiedenen Umständen auf einander wirken lasse, dass man suche, die Katalyse bei Körpern nachzuweisen, wo sie noch nicht beobachtet worden ist, und dass man untersuche, ob sie sich in dem organischen Gewebe der Pflanzen und Thiere nachweisen lasse; endlich dass man, wenn diess der Fall ist, untersuche, welche Folgerungen daraus für die Erklärung der Erscheinungen an lebenden Körpern gezogen werden können?

5) Weshalb ist die Anwendung der stark erhitzten Luft bei Hohöfen so vortheilhaft? Kann die erhitzte Luft auch bei anderen Operationen, denen man das Eisen für verschiedene Zwecke unterwirft, mit Vortheil angewendet werden, ausser bei denen, wo sie schon im Gebrauch ist? Kann endlich die Anwendung der heissen Luft die der kalten bei der Fabrication anderer Substanzen, ausser dem Eisen, wo sie bis jetzt noch nicht angewendet worden ist, mit Vortheil ersetzen?

Ferner wird zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1841 folgende chemische Frage aufgestellt:

Mehrere vegetabilische Substanzen, welche von den Chemikern *indifferente* genannt werden, besitzen neben generischen Beziehungen specifische Verschiedenheiten (*joignent des rapports génériques à des différences spécifiques*). Die Gesellschaft verlangt, dass man untersuche, ob die Wissenschaft schon hinlänglich vorgerückt ist, um mit Sicherheit die Ursachen dieser Erscheinung bestimmen zu können, und wünscht, dass man dieselben angebe, wenn die Frage bejahend beantwortet wird *).

---

*) Zur Beantwortung vor dem 1. Januar 1841 sind noch 21 früher aufgestellte Fragen wiederholt worden, deren Aufführung wir hier für überflüssig halten, da der Termin für die Beantwortung bereits zu nahe ist. Es finden sich unter denselben übrigens, eben so wie unter den vorstehend aufgeführten Fragen, mehrere, durch deren genügende Beantwortung neben der goldenen Medaille noch ein Beträchtliches an unsterblichem Ruhme würde zu gewinnen sein.

E.

Der Preis für die genügende Beantwortung jeder dieser Fragen ist eine goldene Medaille von 150 Gulden an Werth, und überdiess eine Gratification von 150 holl. Gulden, wenn die Beantwortung derselben werth erkannt wird. Die Beantwortungen werden deutlich geschrieben, in holländischer, französischer, englischer, italiänischer, lateinischer oder deutscher Sprache (mit lateinischen Lettern) und frankirt, mit versiegelten Zetteln nach üblicher Weise, an Hrn. J. G. S. van Breda, beständigen Secretär der Gesellschaft, eingesandt.

LIV.

Literarische Nachweisungen.

Archiv der Pharmacie. Von Brandes und Wackenroder. Febr. 1840.

Ueber Hydragyr. ammoniato-muriatic. Von Geiseler.

Ueber die Bereitung des Antimonoxyds. Von R. Brandes.

Darstellung von Cuprum sulphurico-ammoniatum in schönen Krystallen.

Ueber die Darstellung des kryst. Schwefelnatriums. V. Gueranger.

Dasselbe. März.

Analyse des Blutes. Von Simon. (Fortsetzung.)

Ueber das Verfahren, die Zusammensetzung der Harnsteine zu erkennen. Von Chevallier.

Ueber die destillirten Wässer. Von Brendecke.

Ueber Fermentol. ericae vulg. Von Bley.

Eigenschaft der Schwefelsäure (Temperaturerhöhung bei der Krystallisation betreffend). *Von Hansmann.*

Darstellung der Borsäure. Von Wackenroder.

Chemische Notizen. Von R. Brandes.

Dasselbe. April.

Ueber Geranün, den Bitterstoff des Geranin. Von Müller.

Analysen animalischer Substanzen u. Flüssigkeiten. Von Simon.

Ueber Kermesbereitung. Von Jahn und Stratingh.

Besondere Krystallisation des Figuier'schen Goldsalzes. Von Bley.

Ann. der Physik und Chemie. Von Poggendorff. Ergänzung. Bd. 1. Stück 1.

Resultate der chemischen Zersetzung des Wassers der wichtigsten Salzseen und Salzbäche in der Kirgisensteppe und der Krimm. Von Göbel. (Aus dessen früher angezeigtem Reisewerke.)

Resultate der Zerlegung des Wassers vom schwarzen, asow'schen und kaspischen Meere. Von Göbel.

LV.

Fortgesetzte Untersuchungen über den Xylit und seine Zersetzungsproducte.

Von

SALOMON WEIDMANN und EDUARD SCHWEIZER

in Zürich.

(Von den Verff. mitgetheilt aus Pogg. Ann.)

Die Untersuchungen über den Xylit und seine Zersetzungsproducte haben wir fortgesetzt, und glauben, neue Beweise für die theoretischen Ansichten erhalten zu haben, welche wir in unserer letzten Abhandlung *) über diese Verbindungen aufgestellt haben.

Wir werden uns zuerst mit denjenigen Körpern beschäftigen, welche als Verbindungen von Holzäther mit den verschiedenen Oxyden des Acetyls betrachtet werden müssen. Hierher gehören die folgenden:

Acetylsaures Methyloxyd	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_3$
Acetyligsaures Methyloxyd (Mesiten)	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_2$
Unteracetyligsaures Methyloxyd (Xylit)	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_{1\frac{1}{2}}$
Acetyloxyd-Methyloxyd (Mesit)	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O$
Acetyloxydul-Methyloxyd (Xylitnaphta)	$(C_2H_6)O+(C_4H_6)O_{\frac{1}{2}}$

Die Untersuchung über die Einwirkung des Kali's und Kaliums auf den essigsauren Holzäther und das Mesiten wurde vervollständigt. Dann haben wir die Einwirkung der Schwefelsäure auf sämmtliche Verbindungen einem genaueren Studium unterworfen. Es hat sich hieraus ergeben, dass die Schwefelsäure diese Körper bei gewöhnlicher Temperatur in dieselben Stoffe zerlegt, in welche sie durch die Einwirkung des Kali's zerfallen, was für die Theorie dieser Verbindungen nicht ohne Bedeutung ist.

---

*) Poggend. Annal. XXXXIX. S. 135 u. 293. S. a. d. J. Bd. XIX. 59.

An diese Verbindungen haben wir noch einige Untersuchungen über die übrigen Zersetzungsproducte des Xylits angereiht, wie die Untersuchung der Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitharz und Xylitöl, und eine genauere Untersuchung des Methols.

Verhalten des essigsauren Holzäthers zu Kalium.

Kalium wirkt ziemlich lebhaft unter Wärmeentwickelung auf essigsauren Holzäther ein, so dass man im Anfange das Gefäss abkühlen muss. Es findet dabei keine Gasentwickelung statt, hingegen scheidet sich sogleich ein weisses Salz in Flokken aus, und gegen das Ende der Einwirkung bräunt sich die Masse ein wenig. Nachdem wir auf diese Weise die Zersezzung so weit als möglich fortgesetzt hatten, destillirten wir das Ganze auf dem Wasserbade. Das geistige Destillat war, seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung zufolge, unzersetzter essigsaurer Holzäther.

0,301 desselben gaben:

Kohlensäure	0,530 =	Kohlenstoff	0,1465
Wasser	0,229 =	Wasserstoff	0,0254.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	48,68
Wasserstoff	8,43
Sauerstoff	42,89
	100,00.

Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, wobei er sich löste und sich nur eine geringe Menge von Harz abschied, und wieder auf dem Wasserbade destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium zusammengestellt und dann abermals der Destillation unterworfen. Was hierbei überging, war, wie man gleich sehen wird, ein Gemenge von essigsaurem Holzäther mit Holzgeist. Eine Analyse davon lieferte folgendes Resultat:

0,223 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,371 =	Kohlenstoff	0,1016
Wasser	0,219 =	Wasserstoff	0,0243.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	45,56
Wasserstoff	10,76
Sauerstoff	43,68
	100,00.

Nachdem man das rückständige Chlorcalcium mit einigen Tropfen Wasser übergossen hatte, wurde es wieder auf dem Wasserbade destillirt und dabei ein geistiges Destillat erhalten, das in seinen Eigenschaften ganz mit Holzgeist übereinkam; die Analyse desselben gab folgendes Resultat:

0,237 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,310 =	Kohlenstoff	0,0857
Wasser	0,253 =	Wasserstoff	0,0281.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	36,16
Wasserstoff	11,81
Sauerstoff	52,03
	100,00.

Nachdem die durch Einwirkung von Kalium auf essigsauren Holzäther erhaltene Masse auf die angeführte Weise behandelt worden war, wurde die etwas braun gefärbte alkalische Lösung in mehrere Theile getheilt und damit folgende Versuche vorgenommen:

Eine kleine Menge von der Lösung absorbirte in einer graduirten Glasröhre, die mit Quecksilber gesperrt war, eine merkbare Menge von Sauerstoff.

Eine andere Quantität wurde mit etwas Essigsäure übersättigt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, wobei sogleich eine sehr starke Reduction erfolgte.

Ein dritter Theil wurde mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen. Dabei erhielt man ein stark saures Destillat, auf dem einige Oeltropfen schwammen. Dasselbe wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die Lösung nach der Filtration abgedampft. Es blieb dabei ein etwas gelblich gefärbtes Salz zurück, welches in seinen Eigenschaften mit dem essigsauren Baryt übereinstimmte. Eine Barytbestimmung fiel folgendermaassen aus:

0,140 Substanz gaben 0,105 kohlensauren Baryt = 0,0815 oder 58,21 p. C. Baryt. Dieses Salz war also jedenfalls essigsaurer Baryt.

Eine neue Quantität der alkalischen Lösung wurde, nachdem sie durch Filtriren von der geringen Menge des indifferenten Harzes getrennt worden war, mit Salpetersäure übersättigt, wobei sich höchst wenig eines sauren Harzes abschied. Aus

der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit wurde alsdann durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak ein gelblicher Niederschlag erhalten, aus dem Schwefelwasserstoff eine unbedeutende Menge einer sauren in Wasser löslichen Substanz abschied, welche sich auch bei der Einwirkung von Kalium auf Xylit bildet.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung des Kaliums auf essigsauren Holzäther die gleiche Zersetzung eintritt, wie bei der Einwirkung des Kaliums auf essigsaures Aethyloxyd.

Das Kalium entzieht der Essigsäure in dem essigsauren Holzäther eine gewisse Quantität Sauerstoff; dadurch entsteht Kali, das sich mit der niedrigeren Oxydationsstufe des Acetyls und vielleicht auch mit dem Holzäther verbindet.

Wir wollen nun auseinandersetzen, warum bei der stattfindenden Reduction nicht Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz gebildet werden. Die Oxyde des Acetyls, welche möglicher Weise gebildet werden könnten, sind Acetyloxyd, die acetylige Säure und die unteracetylige Säure.

Würde Acetyloxydkali und Holzätherkali entstehen, so müsste bei der Zersetzung dieses Gemenges Aldehyd erhalten werden, wogegen die Erfahrung spricht.

Hingegen würde die Annahme, dass acetyligsaures Kali entstehe, mit den gefundenen Resultaten übereinstimmen. Der Sauerstoff der Essigsäure würde dann gerade hinreichen, um acetyligsaures Kali zu bilden, und der Holzäther würde sich mit demselben verbinden. In dieser Verbindung würde derselbe entweder die Rolle des Wassers spielen $(KO + C_4H_6O_2) + C_2H_6O$, oder dieselbe könnte als ein basisches Salz betrachtet werden, in welchem der Holzäther 1 At. Kali vertritt:

$$\left.\begin{matrix} KO \\ (C_2H_6)O \end{matrix}\right\} + C_4H_6O_2.$$

Sie zerfiele dann durch Wasser in Holzgeist und neutrales acetyligsaures Kali. Nähme man an, der Holzäther würde sich doch mit Kali verbinden, indem Kalium einem anderen Atom essigsauren Holzäther Sauerstoff entziehen würde, so müsste entweder Mesiten, oder Xylit, oder Mesit und die daraus durch weitere Reduction entstehenden Körper gebildet werden, was nicht der Fall ist.

Eben so gut lässt sich die Zersetzung erklären, wenn man

annimmt, es bilde sich unteracetyligsaures Kali und ein Holzätherkali, welches auf 1 At. Kali 2 At. Holzäther enthält. Die Sauerstoffmenge der Essigsäure in dem essigsauren Holzäther reicht dann gerade hin, so viel Kalium zu oxydiren, als Kali nothwendig ist, um die unteracetylige Säure und den Holzäther zu binden, und es ist daher die theilweise Reduction eines anderen Theils essigsauren Holzäthers unnöthig. Dass das gebildete unteracetyligsaure Kali nicht reducirend auf essigsauren Holzäther wirkt, versteht sich von selbst.

2 At. essigsaurer Holzäther	C_{12}	H_{24}	O_8	
3 — Kalium				K_3
	C_{12}	H_{24}	O_8	K_3

zerfallen in:

2 At. unteracetyligsaures Kali	C_8	H_{12}	O_5	K_2
1 — Holzätherkali	C_4	H_{12}	O_3	K
	C_{12}	H_{24}	O_8	K_3.

Verhalten des Mesitens zu Kali und Kalium.

Ueber die Darstellung und Bildung des Mesitens müssen wir hier noch einige Bemerkungen vorangehen lassen. Wir haben gefunden, dass, wenn man wasserfreien Xylit mit gleichen Theilen Schwefelsäure destillirt, man sehr wenig Mesiten erhält, sondern dass sich fast blos Methol bildet. Wendet man hingegen Xylit an, der eine gewisse Quantität Wasser enthält, oder eine etwas wasserhaltige Schwefelsäure, so bekommt man eine ziemlich beträchtliche Menge von Mesiten. Der Grund hiervon liegt ohne Zweifel darin, dass bei der Vermischung des wasserfreien Xylits mit concentrirter Schwefelsäure jener gleich im Anfange grösstentheils in Holzätherschwefelsäure verwandelt wird, aus der dann bei der weiteren Einwirkung kein Mesiten mehr entstehen kann. Ist hingegen der Xylit wasserhaltig, so wird die Holzätherschwefelsäure nicht so leicht gebildet und die Schwefelsäure kann dann auf den unzersetzten Xylit oxydirend einwirken.

In unserer ersten Arbeit *), bei der Bildung des Mesitens, haben wir angegeben, dasselbe bilde sich vor der Entwickelung

*) Pogg. Ann. Bd. XXXXIII. S. 593.

von schwefliger Säure; allein wir haben später bei wiederholten Versuchen gefunden, dass die Entwickelung von schwefliger Säure und die Bildung des Mesitens durchaus gleichzeitig auftreten, und dass man diess am besten bemerken kann, wenn man die Gefässe zur Destillation so klein als möglich anwendet, wie wir bereits im theoretischen Theile unserer letzten Abhandlung erwähnt haben.

Wie früher schon angegeben, schwillt Mesiten zu einer gallertartigen Masse an, die sich nach einiger Zeit bei Ueberschuss von Kali braun färbt. Wir suchten auf diese Weise Mesiten vollständig zu zersetzen. Beim Uebergiessen der gelben Masse mit Wasser schied sich auf der Oberfläche ein braunes Oel aus, welches, mit Wasser destillirt, zuerst ein Gemenge von Mesit mit Xylitnaphta und später Xylitöl lieferte, während in der Retorte Xylitharz zurückblieb. Die wässrige Flüssigkeit gab, mit Schwefelsäure destillirt, ein stark saures Wasser, welches, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, nach dem Abdampfen eine ziemliche Quantität essigsauren Baryt lieferte.

Hieraus geht hervor, dass die Einwirkung des Kali's auf Mesiten analog ist mit derjenigen des Kali's auf Xylit, und dass also hiernach das Mesiten wirklich als acetyligsaurer Holzäther betrachtet werden kann. Dass die weitere Einwirkung des Kali's auf Mesiten langsamer vor sich geht, als auf Xylit, erklärt sich einfach dadurch, dass, je höher die Oxydationsstufe ist, desto weniger dieselbe auf andere Stoffe desoxydirend wirken kann.

Kalium wirkt sehr lebhaft auf Mesiten ein, ohne dass dabei Gas entwickelt wird. Es scheidet sich sogleich ein weisses Salz aus, das bei fortgesetzter Einwirkung nicht im Mindesten gefärbt wird. Selbst unter dem Einflusse von Wärme bleibt die Masse farblos bis zu Ende der Einwirkung. Beim Lösen einer so behandelten Masse in Wasser schied sich auf der Oberfläche eine farblose ölartige Flüssigkeit aus. Dieselbe wurde abgeschieden und auf dem Wasserbade destillirt. Hierbei ging eine geistige Flüssigkeit, ohne Zweifel unzersetztes Mesiten, über, während Xylitnaphta zurückblieb, die nicht die geringste Menge von Xylitöl und Xylitharz enthielt. Die alkalische Flüssigkeit gab bei der Destillation mit Schwefelsäure ein saures Wasser, das, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, eine ziemlich bedeutende Menge von

essigsaurem Baryt lieferte. Eine Barytbestimmung fiel folgendermaassen aus:

0,458 Substanz gaben 0,348 kohlensauren Baryt = 0,2700 oder 58,95 p.C. Baryt.

Die Erklärung dieser Zersetzung kann folgendermaassen gegeben werden: 2 At. Kalium entziehen 2 Atomen Mesiten 2 At. Sauerstoff, wodurch 2 At. Mesit gebildet werden, von denen 1 At. augenblicklich durch das gebildete Kali in Acetyloxydkali und Holzätherkali zerlegt wird. Das Acetyloxydkali reducirt dann in seinem Entstehungsmomente das andere Atom Mesit zu Xylitnaphta und verwandelt sich selbst in xylitsaures Kali, mit welchem die Xylitnaphta verbunden bleibt und so der weiteren Einwirkung des Kaliums entzogen wird. Diess erklärt, warum Xylitöl und Xylitharz, welche durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Mesiten entstehen, bei der Einwirkung von Kalium nicht gebildet werden.

2 At. Mesiten	C_{12}	H_{24}	O_6	
2 — Kalium				K_2
	C_{12}	H_{24}	O_6	K_2
zerfallen in:				
1 At. xylitsaures Kali	C_4	H_6	$O_{2\frac{1}{2}}$	K
1 — Xylitnaphta	C_6	H_{12}	$O_{1\frac{1}{2}}$	
1 — Holzätherkali	C_2	H_6	O_2	K
	C_{12}	H_{24}	O_6	K_2.

Verhalten des essigsauren Holzäthers zu Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Wird essigsaurer Holzäther mit Schwefelsäure zusammengebracht, so vermischen sich beide Stoffe unter schwacher Erwärmung und dabei färbt sich das Gemenge kaum gelblich. Es beginnt gleich anfangs eine Zersetzung des essigsauren Holzäthers; nach einigen Tagen ist derselbe vollständig zersetzt, Wasser scheidet aus dem Gemische nichts mehr ab und der Geruch des Aethers ist völlig verschwunden, hingegen besitzt das Gemenge den Geruch einer starken Essigsäure. Durch Sättigung einer solchen mit Wasser verdünnten Mischung mit Kalk, Trennung der Lösung vom Gips und Abdampfen derselben wurde ein Gemenge von essigsaurem und holzätherschwefelsaurem Kalk erhalten, welcher letztere, nach der Trennung vom grös-

ten Theile des essigsauren Kalks durch Krystallisation und Weingeist, an der Eigenschaft erkannt werden konnte, in höherer Temperatur sich in schwefelsauren Kalk, schwefelsauren Holzäther, welcher durch seinen eigenthümlichen Geruch ausgezeichnet ist, und schweflige Säure zu zersetzen. Eine andere Mischung lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation eine grosse Menge reine Essigsäure. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, die Bildung von anderen Stoffen nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat.

Die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf essigsauren Holzäther besteht also ganz einfach in der Bildung von Holzätherschwefelsäure und Essigsäurehydrat; sie ist ganz analog der Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf essigsaures Kali.

Verhalten des Mesitens zum Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Mesiten wird nur sehr wenig Wärme entwickelt und die Mischung färbt sich schwach braun, welche Färbung nach einigen Tagen etwas stärker wird. Beim Vermischen eines solchen Gemenges mit Wasser schied sich ein braunes Oel aus, welches durch Destillation mit Wasser in unzersetztes Mesiten, Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz getrennt werden konnte. Die von diesem Oele getrennte bräunliche Flüssigkeit enthielt Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von einem Harze. In unserer ersten Arbeit über das Mesiten haben wir zwar angegeben, dasselbe scheine mit Schwefelsäure eine andere Säure als Holzätherschwefelsäure zu bilden: diese Ansicht kam aber daher, dass wir damals das Gemenge von holzätherschwefelsaurem Baryt mit essigsaurem Baryt hatten und mit der Bildung der Essigsäure noch unbekannt waren, da wir überhaupt diesen Gegenstand damals nicht weiter untersuchten. Wir haben die Zersetzungsproducte des Mesitens nach der Isolirung nur qualitativ untersucht, da wir dieselben beim Xylit einer ausführlichen Untersuchung unterworfen haben, welcher durch Schwefelsäure eine ähnliche Zersetzung wie das Mesiten erleidet und welcher uns in grösserer Menge zu Gebote stand.

Auch die Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf Mesiten stimmt, diesen Versuchen zufolge, mit der Ansicht über-

ein, dass dasselbe acetyligsaurer Holzäther sei. Die Schwefelsäure zersetzt dasselbe in Holzätherschwefelsäure und acetylige Säure, welche noch unzersetztem Mesit Sauerstoff entzieht und sich in Essigsäure verwandelt. Das Mesiten geht durch Sauerstoffverlust in Mesit und Xylitnaphta über; vielleicht könnte auch anfangs Xylit gebildet werden, zu seiner Nachweisung wären aber grössere Mengen von Mesiten erforderlich. Eben so kann die acetylige Säure ihre reducirende Wirkung besonders mit Hülfe der Schwefelsäure auch noch auf Xylitnaphta erstrecken, welche dann Holzätherschwefelsäure und Xylitöl liefert. Das Xylitharz verdankt seine Entstehung blos der Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitnaphta, welche dadurch in Holzätherschwefelsäure und Acetyloxydul zersetzt wird, welches, sobald es aus der Verbindung mit Holzäther frei wird, sich zum Theil in Xylitharz umsetzt und zum Theil sich in Essigsäure und Xylitöl verwandelt.

Verhalten des Xylits zum Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Ueber das Verhalten des Schwefelsäurehydrats zu Xylit bei gewöhnlicher Temperatur haben wir schon in unserer ersten Arbeit über denselben einige Versuche mitgetheilt. Eine genauere Untersuchung dieses Gegenstandes hat die früher mitgetheilten Resultate bestätigt und einige neue hinzugefügt.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylit findet bedeutende Wärmeentwickelung statt, so dass der Apparat abgekühlt werden muss, und gleich anfangs färbt sich das Gemisch dunkelbraun und wird dickflüssig. Beim Vermischen eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Xylit, welches einige Tage stehen gelassen worden war, mit Wasser, bildete sich eine rothbraune Flüssigkeit, auf welcher sich nach einiger Zeit ein schwerflüssiges schwarzbraunes Oel sammelte. Nachdem die untere Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde sie von dem Oele getrennt. Ein Theil derselben lieferte bei der Destillation über freiem Feuer, nachdem der unzersetzte Xylit im Wasserbade abdestillirt worden war, eine ziemliche Menge Essigsäure. Ein anderer Theil gab nach der Sättigung mit Kalk eine farblose Lösung von essigsaurem und holzätherschwefelsaurem Kalk. Den holzätherschwefelsauren Baryt aus einer

solchen Flüssigkeit, dessen Analyse wir in unserer ersten Abhandlung mitgetheilt haben, hatten wir durch Krystallisation und Pressen zwischen Fliesspapier dargestellt; das essigsaure Salz war also damals in der Mutterlauge zurückgeblieben. Ein dritter Theil der von dem Oele getrennten Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, wobei sie sich entfärbte, während eine unbedeutende Menge eines Harzes abgeschieden wurde. Ueberhaupt gaben verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, um die Gegenwart von anderen Stoffen in dieser Flüssigkeit nachzuweisen, blos einige Spuren von den Nebenproducten, welche auch bei der Einwirkung von Kali auf Xylit erhalten werden.

Das von der so eben beschriebenen Flüssigkeit getrennte braune Oel wurde mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, während ein dunkelbraunes Harz zurückblieb.

Das flüchtige Oel war ein Gemenge von Mesit, Xylitnaphta und Xylitöl. Durch fractionirte Destillation, wobei das Destillat in 5 Portionen gesammelt wurde, konnten diese Stoffe isolirt werden, was durch die folgenden Analysen bestätigt wurde.

I. 0,232 der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,530	= Kohlenstoff	0,1465
Wasser	0,220	= Wasserstoff	0,0244.

II. 0,276 der dritten Portion gaben:

Kohlensäure	0,680	= Kohlenstoff	0,1880
Wasser	0,259	= Wasserstoff	0,0288.

III. 0,247 der fünften Portion gaben:

Kohlensäure	0,727	= Kohlenstoff	0,2010
Wasser	0,230	= Wasserstoff	0,0256.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,15	68,12	81,38
Wasserstoff	10,52	10,44	10,36
Sauerstoff	26,33	21,44	8,26
	100,00	100,00	100,00.

Das Harz, welches bei der Destillation mit Wasser zurückgeblieben war, wurde in 95procentigem Alkohol gelöst und dann mit 70procentigem vermischt, wodurch eine grosse Menge von gelben Flocken niedergeschlagen wurde, welche sich nach

einiger Zeit, besonders beim gelinden Erwärmen, zu einer rothgelben harzigen Masse sammelten. Beim Verdunsten der Lösung, aus welcher das gelbe Harz gefällt worden war, blieb das gewöhnliche Xylitharz zurück, welches die folgende Analyse bestätigte.

0,348 Substanz gaben:

Kohlensäure	1,000 =	Kohlenstoff	0,2765
Wasser	0,315 =	Wasserstoff	0,0350.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,45
Wasserstoff	10,06
Sauerstoff	10,49
	100,00.

Nachträglich wollen wir noch bemerken, dass wir bei den in unserer vorhergehenden Abhandlung angeführten Harzanalysen, so wie bei den hierher gehörigen, in das Ende der Verbrennungsröhre ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Kupferoxyd gebracht haben.

Ein Theil dieses Harzes wurde mit kohlensaurem Kali und Salpeter geschmolzen und der Salzrückstand auf Schwefelsäure untersucht; es ergab sich aber, dass dieses Harz keinen Schwefel enthielt.

Das durch schwachen Weingeist gefällte gelbe Harz wurde mehrmals in starkem Weingeist gelöst und wieder durch schwächeren gefällt, um es von allem anhängenden braunen Harze zu reinigen, und dann längere Zeit im Wasserbade geschmolzen. Zur Unterscheidung der beiden Harze kann man sie einstweilen mit den Namen braunes und gelbes Xylitharz bezeichnen.

Im reinen Zustande stellt das gelbe Xylitharz eine rothgelbe spröde Masse dar, welche beim Reiben nicht weich wird wie das braune. Im Wasserbade schmilzt es leicht, in starkem Weingeist und Aether ist es mit gelber Farbe löslich, in schwachem Weingeist hingegen ist es fast unlöslich. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen. Die weingeistige Lösung desselben wird von einer weingeistigen Lösung des essigsauren Bleioxyds nicht gefällt, durch Zusatz von Ammoniak aber entsteht ein gelber flockiger Niederschlag. Eine Untersuchung desselben auf Schwefel gab ein negatives Resultat. Die Elementaranalyse fiel folgendermaassen aus:

I. 0,243 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,705	= Kohlenstoff	0,1949
Wasser	0,220	= Wasserstoff	0,0244.

II. 0,233 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,679	= Kohlenstoff	0,1877
Wasser	0,205	= Wasserstoff	0,0228.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,12	80,55
Wasserstoff	10,04	9,79
Sauerstoff	9,84	9,66
	100,00	100,00.

Das gelbe Xylitharz besitzt demnach dieselbe Zusammensetzung wie das braune, und wir kennen also jetzt wieder 3 verschiedene isomere oder wahrscheinlicher polymere Verbindungen: das Acetyloxydul $(C_4 H_6) O_{½}$ oder $C_8 H_{12} O$ in der Xylitnaphta; das braune Xylitharz, dessen Formel wahrscheinlich $C_{24} H_{36} O_3 = 2 C_{12} H_{18} + 3 O$ ist, als ein höheres Oxyd des Radicals des Xylitöls, und das gelbe Xylitharz.

Die Zersetzung des Xylits durch Schwefelsäure ging bei Anwendung von 1 Th. Schwefelsäure auf 2 Th. Xylit nur unvollkommen von statten. Beim Vermischen eines solchen Gemisches mit Wasser wurde nur wenig Oel abgeschieden, welches grösstentheils aus Mesit und Xylitnaphta bestand. Bei Anwendung von 3 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Xylit ging die Zersetzung so weit, dass beim Vermischen mit Wasser nur wenig eines ganz dicken Oeles abgeschieden wurde, welches blos aus Harz und Xylitöl bestand; zugleich bildete sich etwas schweflige Säure.

Schwefelsäurehydrat zersetzt also den Xylit auf ähnliche Weise wie Kalihydrat: es bildet sich Holzätherschwefelsäure, während Xylitsäure abgeschieden wird, welche im Momente, in dem sie frei wird, noch unzersetzten Xylit zu Mesit und diesen wieder zu Xylitnaphta reducirt und sich so in Essigsäure verwandelt. Das Xylitöl und Xylitharz entstehen aus der Xylitnaphta, wie wir es beim Mesiten entwickelt haben. Das gelbe Xylitharz scheint aus dem braunen durch einen katalytischen Einfluss der Schwefelsäure zu entstehen.

Verhalten des Mesits zur Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Mesit färbt sich beim Vermischen mit Schwefelsäure unter schwacher Wärmeentwickelung dunkelbraun. Beim Vermischen eines solchen Gemisches, welches einige Zeit sich selbst überlassen worden war, mit Wasser, bildete sich, wie beim Xylit, eine rothbraune Flüssigkeit, auf welcher sich ein dickes braunes Oel sammelte. Die wässrige Flüssigkeit enthielt dieselben Producte wie diejenigen, welche aus Xylit entstehen, nämlich Schwefelsäure, Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von Harz, nur mit dem Unterschiede, dass die Menge der Essigsäure im Vergleich zur Holzätherschwefelsäure geringer war. Eben so enthielt das Oel dieselben Substanzen wie dasjenige aus Xylit, nämlich noch unzersetzten Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und braunes und gelbes Xylitharz. Diese Stoffe wurden auf dieselbe Weise isolirt und näher untersucht, wie es beim Xylit angegeben wurde.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Mesit beruht also darin, dass derselbe in Holzätherschwefelsäure und Acetyloxyd zerlegt wird, welches letztere in dem Augenblicke, in dem es frei wird, noch unzersetzten Mesit zu Xylitnaphta reducirt und selber in Essigsäure übergeht. Die Bildung des Xylitöls und Xylitharzes geschieht durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitnaphta.

Verhalten der Xylitnaphta zur Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylitnaphta wurde ebenfalls eine dicke dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, welche beim Vermischen mit Wasser, nachdem sie einige Zeit stehen gelassen worden war, eine rothbraune Flüssigkeit lieferte, welche Schwefelsäure, Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von Harz enthielt; die Menge von Essigsäure war hier noch geringer als beim Mesit. Aus dieser Flüssigkeit sammelte sich ein Oel, welches aus unzersetzter Xylitnaphta, Xylitöl und braunem und gelbem Xylitharz bestand. Die Trennung und nähere Untersuchung dieser Stoffe wurde wieder auf dieselbe Weise vorgenommen, wie es schon früher angegeben wurde.

Die Erklärung dieser Zersetzung ist schon beim Mesiten auseinandergesetzt worden.

Gelegentlich wollen wir noch bemerken, dass Laurent *) schon vor längerer Zeit einen Körper bekannt gemacht hat, welcher dieselbe Elementarzusammensetzung besitzt wie die Xylitnaphta und nach den angegebenen Eigenschaften einige Aehnlichkeit mit derselben hat. Er hat ihn bei der Behandlung eines öligen Körpers mit Salpetersäure und nachheriger Destillation erhalten, der sich bei der trocknen Destillation von essigsaurem Kalk in geringer Menge bildet, vielleicht das Dumasin von Kane; die wenigen Angaben aber, welche über diesen Körper, so wie über denjenigen, aus welchem er erhalten wurde, vorliegen, können über die Identität dieses Stoffes mit der Xylitnaphta nicht entscheiden. Immerhin aber verdient der Körper von Laurent bei dieser Gelegenheit wieder in's Gedächtniss zurückgerufen zu werden.

Verhalten der abgehandelten Verbindungen bei der Destillation mit Schwefelsäurehydrat.

Bei der Destillation von essigsaurem Holzäther mit Schwefelsäurehydrat erhält man ein Destillat, welches Essigsäure und schweflige Säure enthält. Im Rückstande bleibt eine schwarze kohlige Masse.

Das Verhalten des Mesitens bei der Destillation mit Schwefelsäure wurde schon in unserer ersten Abhandlung beschrieben; die Producte sind dieselben wie diejenigen aus dem essigsauren Holzäther, nur bildet sich aus dem Mesiten noch Methol.

Eben so wurde schon früher die Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylit bei der Destillation bekannt gemacht. Wir wollen hier nur noch einmal des Zusammenhanges wegen die Destillationsproducte aufführen. Dieselben sind bei Anwendung einer grossen Menge von Schwefelsäure: Essigsäure, schweflige Säure, schwefelsaurer und essigsaurer Holzäther. Wird die Destillation mit weniger Schwefelsäure vorgenommen, oder noch besser mit einer Säure, welche ein wenig mehr Wasser

*) *Annal. de chim. et de phys. T. LXVI. pag. 318.*

als die gewöhnliche enthält, so bilden sich Essigsäure, schweflige Säure, Mesiten und Methol.

Mesit und Xylitnaphta zeigen bei der Destillation mit Schwefelsäure dieselben Erscheinungen wie Xylit. Das Destillat enthält Essigsäure, schweflige Säure, Mesiten und Methol, während in der Retorte eine schwarze kohlige Substanz zurückbleibt; eine schwächere Schwefelsäure begünstigt hier ebenfalls die Bildung von Mesiten. Zur festeren Begründung dieser Angaben haben wir Mesiten, welches aus Mesit erhalten worden war, analysirt. Dasselbe war durch fractionirte Destillation von noch unzersetztem Mesit getrennt worden.

0,146 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,296	=	Kohlenstoff	0,0818
Wasser	0,130	=	Wasserstoff	0,0144.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	56,03
Wasserstoff	9,86
Sauerstoff	34,11
	100,00.

Das Mesiten, welches aus Xylitnaphta erhalten worden war, liess sich schon durch seine Eigenschaften, besonders durch den Siedepunct, leicht von der Xylitnaphta unterscheiden.

Das Interessanteste bei der Destillation der Schwefelsäure mit diesen verschiedenen Verbindungen ist die Oxydation der Verbindungen des Holzäthers mit den niedrigeren Oxydationsstufen des Acetyls zu einer Verbindung des Holzäthers mit einem höheren Oxyde.

Ueber das specifische Gewicht des Dampfes der abgehandelten Verbindungen.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichts des Dampfes dieser Verbindungen finden sich in unseren beiden vorhergehenden Abhandlungen, ausgenommen diejenige des Mesits, welche wir hier nachtragen und an die wir einige Betrachtungen über das spec. Gew. des Dampfes der sämmtlichen Verbindungen anknüpfen wollen.

Zur Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes des Mesits wurde Mesit angewandt, welcher durch Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit erhalten worden war. Derselbe wurde

nach der Reinigung fractionirt destillirt und die Bestimmung mit zwei verschiedenen Portionen vorgenommen.

I. Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	0,241 Gr.	
Inhalt des Ballons	172 C. C.	
Luftrückstand	1 C. C.	
Temperatur der Luft	11° C.	
Temperatur des Dampfes	97° C.	
Barometerstand	0,726 Mm.	
Spec. Gew. des Dampfes	= 2,803.	
II. Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	0,275 Gr.	
Inhalt des Ballons	193 C. C.	
Luftrückstand	1 C. C.	
Temperatur der Luft	10° C.	
Temperatur des Dampfes	97° C.	
Barometerstand	0,727 Mm.	
Spec. Gew. des Dampfes	= 2,850.	

Hiernach sind die Bestandtheile des Mesits zu 3 Volumen verdichtet.

6 Vol.	Kohlenstoff	5,05674	
12 —	Wasserstoff	0,82560	
2 —	Sauerstoff	2,20520	
		8,08754	
		$\frac{8,08754}{3}$	= 2,69585.

Wir wollen zur Uebersicht die Verdichtung der Bestandtheile sämmtlicher hierher gehörigen Verbindungen folgen lassen. Im essigsauren Holzäther sind die Bestandtheile auf 4 Vol., im Mesiten auf 3 Vol., im Xylit zu 4 Vol., im Mesit zu 3 Vol. und in der Xylitnaphta auf 2 Vol. verdichtet.

Nach den Berechnungen, welche Berzelius über das specifische Gewicht des Dampfes verschiedener Körper angestellt hat, ist es höchst wahrscheinlich, dass 1 Aeq. Methyl 2 Vol. Gas liefert; im Holzäther sind dann 2 Vol. Methyl und 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. verdichtet. Berzelius hat hieraus weiter gefolgert, dass 1 Aeq. Methyl aus 2 At. bestehe, un-

gefähr aus denselben Gründen, aus denen er aus 1 Aeq. Wasserstoff 2 At. macht. Nach dieser Ansicht wird ein Unterschied zwischen Atomen und Aequivalenten festgesetzt, wir haben jedoch in unserer ganzen Arbeit den Holzäther immer als aus gleichen Atomen Methyl und Sauerstoff bestehend betrachtet, d. h. keinen Unterschied zwischen Aequivalent und Atom angenommen. Eben so hat Berzelius mit vielem Grunde festgesetzt, dass 1 Aeq. Acetyl 2 Vol. liefert, und dass in der Essigsäure 2 Vol. Acetyl und 3 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. verdichtet sind. Auch für das Acetyl gilt dasselbe, das Verhältniss von Atom und Aequivalent betreffend, wie für das Methyl.

Im essigsauren Holzäther sind also 2 Vol. Holzäther und 2 Vol. Essigsäure ohne Verdichtung mit einander verbunden.

Das spec. Gew. des Dampfes des Mesitens lässt sich mit den obigen Annahmen leicht in Uebereinstimmung bringen. Die acetylige Säure, welche darin mit Holzäther verbunden ist, besteht aus 2 Vol. Acetyl und 2 Vol. Sauerstoff; die Verdichtung dieser Bestandtheile lässt sich nicht so genau festsetzen: entweder sind 2 Vol. Acetyl und 2 Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. verdichtet und dann im Mesiten 2 Vol. Holzäther und 1 Vol. acetylige Säure ohne Verdichtung verbunden; oder 2 Vol. Acetyl und 2 Vol. Sauerstoff sind zu 2 Vol verdichtet, und dann haben sich im Mesiten 2 Vol. Holzäther und 2 Vol. acetylige Säure zu 3 Vol. verdichtet. Diese letztere Annahme möchte vielleicht die wahrscheinlichere sein.

Die unteracetylige Säure des Xylits besteht aus 2 Vol. Acetyl und 1½ Vol. Sauerstoff; hier möchte die Verdichtung zu 2 Vol. die wahrscheinlichste sein. Im Xylit sind dann 2 Vol. Holzäther und 2 Vol. unteracetylige Säure ohne Verdichtung verbunden.

Das Acetyloxyd besteht aus 2 Vol. Acetyl und 1 Vol. Sauerstoff, welche, nach Berzelius, wahrscheinlich zu 2 Vol. verdichtet sind. Im Mesit sind dann 2 Vol. Holzäther und 2 Vol. Acetyloxyd zu 3 Vol. verdichtet.

Das Acetyloxydul besteht aus 2 Vol. Acetyl und ½ Vol. Sauerstoff; hier könnte die Verdichtung zu 2 Vol. angenommen werden. Die Xylitnaphta besteht dann aus 2 Vol. Holzäther und 2 Vol. Acetyloxydul, verdichtet zu 2 Vol.

Es ist wohl möglich, dass Acetyl und Sauerstoff in eini-

gen dieser Verbindungen anders verdichtet sind, als wir es hier angenommen haben; dann würde sich auch das Verdichtungsverhältniss von Holzäther und dem Oxyde des Acetyls verändern. Wir haben aber hier blos beispielsweise zeigen wollen, wie die specifischen Gewichte, welche wir für die Verbindungen dieser Oxyde mit Holzäther gefunden haben, sich mit den Beziehungen vereinigen lassen, welche von Berzelius zwischen den Volumen der in diesen Körpern vorkommenden Radicale aufgestellt worden sind, besonders da wir beim Mesiten und Mesit eine Verdichtung zu 3 Vol. gefunden haben, welches Verhältniss bei den organischen Verbindungen zu den ungewöhnlicheren gehört. Doch hat auch Dumas *) für einen Körper, welcher in naher Beziehung zu den hier behandelten steht, nämlich für das Hydrat der Essigsäure, ebenfalls eine Verdichtung auf 3 Vol. gefunden. In demselben sind die Bestandtheile ganz auf gleiche Weise verdichtet, wie wir es im Mesiten und Mesit angenommen haben, nämlich 2 Vol. Essigsäure und 2 Vol. Wasser sind zu 3 Vol. verdichtet.

Wir glauben nun, dass die Zweifel, welche etwa noch nach unserer vorhergehenden Abhandlung über die Constitution dieser Verbindungen walten konnten, jetzt vollständig beseitigt sind. Ein Hauptmangel, welcher sich noch bei der Bestimmung der Constitution des Mesits und der Xylitnaphta zeigte, war, dass der Holzäther, welcher bei der Einwirkung des Kali's und Kaliums auf diese Körper abgeschieden wird, der früher angegebenen Schwierigkeiten wegen, nicht so genau, wie es wünschenswerth war, nachgewiesen werden konnte. Die Bildung der Holzätherschwefelsäure, welche leichter nachgewiesen werden kann bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf diese Verbindungen, so wie die Ueberführung derselben in Mesiten haben diesen Mangel nun vollständig gehoben.

Der Einwurf, der Holzäther und die Oxyde des Acetyls seien nicht schon in diesen Verbindungen vorhanden, sondern die Elemente dieser Körper werden erst durch die Einwirkung des Kali's und Kaliums so umgesetzt, dass sich Holzäther und die Oxyde des Acetyls bilden, hat nun durch die jetzt hinzu-

---

*) Ann. der Pharm. Bd. XXVII. S. 135.

gefügten Untersuchungen gewiss jedes Gewicht verloren. Es sind zwar bei vielen Körpern Zersetzungserscheinungen bekannt, welche nur durch solche Umsetzungen der Elemente erklärt werden können. Diese Erklärungsweise ist aber nur mit der grössten Vorsicht anzuwenden und gewiss eines der letzten Auskunftsmittel, zu denen man greifen darf, wenn man den Zersetzungserscheinungen der Körper bei Bestimmung ihrer inneren Constitution nicht jedes Gewicht rauben will.

Verhalten des Xylitöls zum Schwefelsäurehydrat.

Xylitöl mischt sich mit Schwefelsäure in allen Verhältnissen; es wird dabei dunkelbraun und dickflüssig und erwärmt sich ein wenig, zugleich entwickelt sich etwas schweflige Säure. Diese Erscheinungen treten noch stärker hervor, wenn man die Mischung längere Zeit stehen lässt. Beim Vermischen eines so behandelten Xylitöls mit Wasser bildete sich eine braunrothe Flüssigkeit, über welcher sich ein dickes dunkelbraunes Oel abschied. Dasselbe konnte durch Destillation mit Wasser in unzersetztes Xylitöl und in braunes Xylitharz getrennt werden; von dem gelben hatte sich nichts gebildet. Zur Bestätigung dieser Angabe haben wir sowohl das unzersetzte Oel als das Harz analysirt.

0,175 des Oeles gaben:

Kohlensäure	0,509	= Kohlenstoff	0,1407
Wasser	0,164	= Wasserstoff	0,0182.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,57
Wasserstoff	10,40
Sauerstoff	9,03
	100,00.

0,252 des Harzes gaben:

Kohlensäure	0,717	= Kohlenstoff	0,1989
Wasser	0,221	= Wasserstoff	0,0245.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,65
Wasserstoff	9,72
Sauerstoff	11,63
	100,00.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure, schwef-

lige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, um darin andere Stoffe aufzufinden, namentlich etwa eine schwefelhaltige Säure, gaben ein negatives Resultat.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitöl ist also blos eine oxydirende; $(C_{12}H_{18})O$ verwandelt sich in $(C_{12}H_{18})O_{1/4} = 2C_{12}H_{18} + 3O$. Dieselbe Veränderung erleidet das Xylitöl auch, wenn man es längere Zeit bei einer Temperatur von 50 bis 80° der Luft aussetzt. In einigen Tagen hat es sich vollständig in braunes Xylitharz verwandelt und von dem gelben bildet sich auch hierbei nichts. Diese Oxydation spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, welche wir über die Constitution des Xylitöls und Xylitharzes gegeben haben. Die geringe Menge von Essigsäure, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylitöl entsteht, bildet sich durch einen weiter fortgeschrittenen Zersetzungsprocess, wobei das Radical $C_{12}H_{18}$ in das Radical C_4H_6 zerfällt. Diese Zersetzung geht aber höchst langsam von Statten.

Wird Xylitöl mit Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich schweflige Säure und man erhält ein Destillat, welches Methol und Essigsäure enthält; in der Regel bleibt eine schwarze Masse. Auf die Bildung des Methols werden wir weiter unten zurückkommen.

Verhalten des Xylitharzes zum Schwefelsäurehydrat.

Das braune Xylitharz löst sich in Schwefelsäure fast in allen Verhältnissen; dabei findet eine schwache Erwärmung statt, es entwickelt sich etwas schweflige Säure und man erhält eine schwarze schmierige Masse. Als eine solche Mischung, welche längere Zeit stehen gelassen worden war, mit Wasser vermischt wurde, bildete sich eine braune Flüssigkeit, in welcher sich ein Harz abschied. Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze; andere Stoffe konnten darin nicht gefunden werden. Das abgeschiedene Harz wurde mit 70procentigem Weingeist behandelt, welcher unverändertes Xylitharz auflöste, während ein braunes Pulver zurückblieb, welches selbst in wasserfreiem Alkohol höchst schwierig löslich war. Von dem gelben Xylitharze hatte sich auch hier nichts gebildet.

Das braune Pulver ist ein eigenthümliches Harz, welches bei 100° noch nicht weich wird und erst in einer viel höheren Temperatur zu einer schwarzen Masse zusammenschmilzt, wodurch es sich besonders von dem braunen und gelben Xylitharze unterscheidet. In Wasser ist es unlöslich und in wasserfreiem Weingeist und Holzgeist schwierig löslich, hingegen leicht löslich in Aether und Xylit. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen. Es ist frei von Schwefel; die Analyse gab folgendes Resultat:

0,162 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,488 =	Kohlenstoff	0,1349
Wasser	0,137 =	Wasserstoff	0,0152.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	83,27
Wasserstoff	9,38
Sauerstoff	7,35
	100,00.

Hiermit stimmt die Formel $C_{48}\ H_{64}\ O_3 = 2\,C_{24}\ H_{32} + 3\,O$ überein:

		Berechnet.
48 At. Kohlenstoff	3668,88	84,00
64 — Wasserstoff	399,34	9,14
3 — Sauerstoff	300,00	6,86
	4368,22	100,00.

Das gelbe Xylitharz erleidet vom Schwefelsäurehydrat dieselbe Veränderung wie das braune.

Bei der Vergleichung der Elementarzusammensetzung des neuen Harzes $C_{48}\ H_{64}\ O_3$ mit derjenigen des Xylitharzes $C_{48}\ H_{72}\ O_6$ zeigt sich, dass das erstere 8 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff weniger enthält als das letztere. Die Bildung des ersteren aus dem Xylitharze besteht demnach in einer Umsetzung der Elemente zu Wasser und Ausscheidung desselben, bedingt durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, und in einer Oxydation von Wasserstoff durch Schwefelsäure, wodurch die Bildung von schwefliger Säure veranlasst wird:

3 At. Xylitharz $C_{48}\ H_{72}\ O_6$

zerfallen in:

1 At. schwer schmelzbares Harz	C_{48}	H_{64} O_3
3 — Wasser		H_6 O_3
2 — Wasserstoff		H_2
	C_{48}	H_{72} O_6.

Die geringe Menge von Essigsäure bildet sich durch einen hiervon unabhängigen Oxydationsprocess, wie wir es beim Xylitöl gezeigt haben, vielleicht durch Schwefelsäure, welche schon etwas Wasser aufgenommen hat und so nicht mehr die Bildung des schwer schmelzbaren Harzes veranlassen kann.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylit, Mesit und Xylitnaphta entsteht, wie weiter oben angegeben wurde, gelbes und braunes Xylitharz, und die Bildung des letzteren haben wir einem katalytischen Einflusse der Schwefelsäure auf das braune Harz zugeschrieben. Die so eben beschriebene Zersetzung des Xylitharzes durch Schwefelsäure könnte bei dem ersten Anblicke zu der Vermuthung führen, dass auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylit u. s. w. das schwer schmelzbare Harz gebildet werden müsste, und dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf reines braunes Xylitharz auch gelbes entstehen sollte. Bei genauerer Betrachtung dieses Gegenstandes aber wird man leicht finden, dass die Schwefelsäure bei der Einwirkung auf Xylit u. s. w. etwas verdünnt wird und dann ihre wasserbildende Kraft nicht mehr auf das Xylitharz ausüben kann. Das schwer schmelzbare Harz kann also hier nicht gebildet werden, hingegen kann die Schwefelsäure immer noch katalytisch auf das Xylitharz einwirken, so dass ein Theil desselben in gelbes verwandelt wird. Auch darüber, dass die Schwefelsäure bei der Einwirkung auf reines Xylitharz kein gelbes bildet, lässt sich leicht eine Erklärung geben; der Grund möchte wohl der sein, dass, sobald die Schwefelsäure eine Wirkung ausübt, dieselbe in diesem Falle gleich so stark einwirkt, dass das unschmelzbare Harz gebildet wird; man könnte vielleicht annehmen, das braune Xylitharz werde zuerst in das gelbe umgesetzt, welches aber in demselben Momente die weitere Zersetzung erleidet.

Wird Xylitharz mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man Essigsäure, schweflige Säure und Methol; die Menge des letzteren ist aber unbedeutender als bei der Destillation der Schwefelsäure mit Xylitöl; im Rückstande bleibt eine schwarze Substanz

Untersuchung des Methols.

Wir unterwarfen ebenfalls das Methol einer genaueren Untersuchung. Zuerst wiederholten wir die Versuche, welche wir über die Bildungsweise und die Zusammensetzung desselben in unserer ersten Arbeit angestellt hatten. Wir fanden hierbei, dass ganz reiner Holzgeist unter denselben Verhältnissen, wie wir es angegeben haben, mit Schwefelsäure destillirt, durchaus kein Methol giebt. Im Anfange destillirt unzersetzter Holzgeist über, es entwickelt sich viel Gas und am Ende erscheint etwas schwefelsaurer Holzäther. Der Grund, warum wir früher das Methol auf diese Weise erhalten haben, liegt darin, dass wir einen Holzgeist anwandten, welchen wir zwar für frei von Xylit hielten, der aber noch Xylit enthielt. Wir kannten nämlich damals die Schwierigkeiten noch nicht vollständig, welche es hat, einen ganz reinen Holzgeist zu erhalten, wenn derselbe viel Xylit enthält, obschon wir zu gleicher Zeit einige Male einen vollkommen reinen Holzgeist erhalten hatten, wie die dort angegebene Analyse zeigt. Wir haben aber erst später alle diejenigen Vorsichtsmaassregeln kennen gelernt, welche die vollkommene Trennung des Holzgeistes vom Xylit erfordert und die wir in unserer vorhergehenden Abhandlung angegeben haben.

Wir bereiteten jetzt das Methol durch Destillation von Xylit mit Schwefelsäure auf die bekannte Weise. Es zeigte so nach der Reinigung den gewöhnlichen aromatischen Geruch, der aber an schwefelsauren Holzäther erinnerte. Wir destillirten es noch einmal für sich und wechselten die Vorlage erst, als eine ziemlich bedeutende Menge von dem Oele übergegangen war. Das erste Destillat zeigte denselben Geruch wie die zur Destillation angewandte Substanz. Das bei der fortgesetzten Destillation übergehende Oel hatte aber nicht mehr ganz den gleichen Geruch, sondern theilte mehr in gewisser Beziehung den Geruch des Terpentinöls. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Methols von 2 verschiedenen Bereitungen gab folgende Resultate:

I. 0,241 der ersten Bereitung gaben:

Kohlensäure	0,777	= Kohlenstoff	0,2118
Wasser	0,236	= Wasserstoff	0,0262.

II. 0,0235 einer zweiten Bereitung gaben:

Kohlensäure 0,748 = Kohlenstoff 0,2068
Wasser 0,339 = Wasserstoff 0,0265.

Das Methol, welches zur zweiten Analyse diente, wurde nicht fractionirt destillirt, sondern längere Zeit mit Kalilauge gekocht.

100 Theile enthalten also:

	I.	II.
Kohlenstoff	89,13	88,00
Wasserstoff	10,87	11,28
	100,00	99,28.

Auf Atome berechnet:

4 At. Kohlenstoff	89,09
6 — Wasserstoff	10,91
	100,00.

Weiter unten werden wir auf das Atomgewicht des Methols zurückkommen und Gründe anführen, welche uns bestimmen, dasselbe zu $C_{12}H_{18}$ anzunehmen.

Hiernach ist also das Methol ein Kohlenwasserstoff und nicht, wie uns unsere frühere Analyse bestimmt hatte anzunehmen, das Oxyd eines Kohlenwasserstoffes des gleichen Atomenverhältnisses C_{20} H_{30} O. Die Verschiedenheit in den Resultaten rührt wahrscheinlich daher, dass das zu unsern früheren Analysen angewandte Methol noch etwas schwefelsauren Holzäther enthielt, welcher sich bei der Darstellung des Methols immer mit bildet und von demselben nur schwierig vollständig entfernt werden kann. Von ihm erhält das Methol ohne Zweifel den etwas an denselben erinnernden Geruch, welcher verschwindet und an dessen Stelle ein etwas verschiedener tritt, sobald jede Spur von schwefelsaurem Holzäther entfernt ist. Auch ist es möglich, dass noch ein wenig Mesiten in dem Methol zurückblieb, von dem das erstere stark zurückgehalten wird.

Das Resultat der Analyse verleitete uns damals, das Methol für identisch mit dem Oele des Holzgeistes von Kane zu halten, mit dem es in seinen Eigenschaften übereinstimmte.

Das Methol hat das gleiche Atomenverhältniss wie der Zweidrittel-Kohlenwasserstoff von Faraday und der flüssige und feste Pyroscheererit von Kraus. Eben so stimmt es in seiner Zusammensetzung mit dem Weinöl (*Oleum vini* der Alten)

überein, welches Dumas und Boullay, so wie Liebig, analysirt und dafür ebenfalls das Atomenverhältniss $C_4 H_6$ aufgestellt haben. Regnault *) hat bei einer neueren Untersuchung desselben dieselben Zahlenresultate erhalten und gezeigt, dass dieselben besser mit dem Verhältniss $C_5 H_8$ übereinstimmen, und dass es wahrscheinlich mit dem Petrolen, dessen Zusammensetzung $C_{40} H_{64}$ ist, identisch ist.

Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Methol.

Das Methol lässt sich nicht mit Schwefelsäure mischen; um beide daher in nähere Berührung zu bringen, muss man sie beständig zusammenschütteln. Nach und nach vermindert sich das Methol und in dem Maasse schwärzt sich die Schwefelsäure; dabei wird viel schweflige Säure entwickelt. Wenn die Masse ruhig stehen gelassen wird, scheidet sich das Methol immer wieder oben ab, und es sind viele Tage und öfteres Umschütteln nöthig, bis dasselbe ganz verschwunden ist. Dabei bemerkten wir einmal die Bildung von Krystallen. Die auf diese Weise behandelte Masse wurde mit Wasser vermischt, wobei sich das Ganze in 3 Schichten theilte, in eine untere wässrige, beinahe farblose, eine mittlere, schwarze dickflüssige, und eine obere, etwas gelblich gefärbte. Die untere Flüssigkeit wurde von den beiden oberen getrennt, welche letztere, wegen der Dickflüssigkeit der einen, sich nicht scheiden liessen. Dieselben wurden zusammen mit Wasser gewaschen und mit Wasser der Destillation unterworfen; dabei ging ein beinahe farbloses Oel über, das in 2 Portionen aufgesammelt wurde. In ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung kamen beide Portionen mit unverändertem Methol überein. Die Analysen derselben gaben folgende Resultate.

I. 0,222 der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,722 =	Kohlenstoff	0,1996
Wasser	0,222 =	Wasserstoff	0,0247.

II. 0,234 der zweiten Portion gaben:

Kohlensäure	0,753 =	Kohlenstoff	0,2082
Wasser	0,232 =	Wasserstoff	0,0258.

*) *Annal. de chim. et de phys. T. LXXI. p. 353.*

In 100 Th.:	I.	II.
Kohlenstoff	89,90	88,97
Wasserstoff	11,12	11,02
	101,02	99,99.

Nachdem das Oel vollständig abdestillirt worden war, blieb ein schwarzes weiches Harz zurück, von dem sich nicht eine Spur in Weingeist löste; in Aether löste es sich hingegen leicht auf. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb das Harz wieder als eine schwarze weiche Masse zurück. Wir wollen dasselbe Metholharz nennen. Es ist in Weingeist und Holzgeist ganz unlöslich, hingegen löst es sich leicht in Aether und Xylit. Es ist schwerer als Wasser und wird bei gelinder Wärme schon vollkommen flüssig. Von Kalilauge wird es nicht verändert. Die Analyse des Metholharzes lieferte folgende Resultate:

I. 0,210 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,653	= Kohlenstoff	0,1806
Wasser	0,181	= Wasserstoff	0,0201.

II. 0,229 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,718	= Kohlenstoff	0,1985
Wasser	0,200	= Wasserstoff	0,0222.

III. 0,268 Substanz gaben:

Wasser	0,235	= Wasserstoff	0,261.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	86,00	86,68	
Wasserstoff	9,57	9,70	9,74
Sauerstoff	4,43	3,62	
	100,00	100,00.	

Auf Atome berechnet:

		Berechnet.
24 At. Kohlenstoff	1834,41	85,96
32 — Wasserstoff	199,67	9,35
1 — Sauerstoff	100,00	4,69
	2134,11	100,00.

Bei der Bildung des Metholharzes wird in 2 At. Methol C_{24} H_{36} durch die Schwefelsäure 4 At. Wasserstoff oxydirt, und mit C_{24} H_{32} geht 1 At. Sauerstoff in Verbindung, wodurch sich die Bildung von schwefliger Säure erklärt.

Durch den Einfluss der Luft wird aus Methol kein Harz gebildet; wenn es längere Zeit bei einer etwas höheren Temperatur derselben ausgesetzt wird, so verdunstet es nach und nach ohne Rückstand.

Die saure Flüssigkeit, die von dem so eben untersuchten Oel und Harz getrennt worden war, wurde mit Kalk gesättigt, die Lösung filtrirt und abgedampft. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Weingeist blieb etwas Gips zurück; nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung erhielt man ein weisses krystallinisches Kalksalz, welches folgende Eigenschaften zeigte. In Wasser löste es sich wieder leicht auf, beim Kochen der Lösung wurde es nicht zersetzt. In höherer Temperatur entwickelte sich daraus ein ölartiger Körper, der nichts anderes als Methol zu sein schien; nachher schwärzte sich die Masse und entwickelte schweflige Säure. Mit Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, nahm es eine purpurrothe Farbe an. Verschiedene Versuche, darin Essigsäure nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat. Die Analyse des bei 90° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate.

I. 0,200 gaben:

Kohlensäure	0,278 =	Kohlenstoff	0,0769
Wasser	0,088 =	Wasserstoff	0,0098.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	38,45
Wasserstoff	4,90.

II. 0,211 wurden mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen, die Masse alsdann in Salzsäure gelöst und der Kalk nach der Neutralisation mit kleesaurem Ammoniak und hernach die Schwefelsäure, nach vorhergehender Uebersättigung mit Salzsäure, durch Chlorbaryum niedergeschlagen.

Es wurden 0,060 kohlensaurer Kalk = 0,0338 oder 16,02 p. C. Kalk und 0,256 schwefelsaurer Baryt = 0,088 oder 41,52 p. C. Schwefelsäure erhalten.

Das Salz enthält demnach in 100 Theilen:

Kohlenstoff	38,45
Wasserstoff	4,90
Schwefelsäure	41,52
Kalk	16,02
	100,89.

Hiermit stimmt die Formel C_{12} H_{18} S_2 Ca überein:

			Berechnet.
12 At.	Kohlenstoff	917,22	38,44
18 —	Wasserstoff	112,31	4,70
2 —	Schwefelsäure	501,16	41,96
1 —	Kalk	356,02	14,90
		1886,71	100,00.

Dieses Kalksalz kann hiernach betrachtet werden als $\dot{Ca}\,\ddot{S} + (C_{12}\,H_{18})\,\ddot{S}$, oder als $\dot{Ca} + C_{18}\,H_{18}\,\ddot{S} + \dot{H}$. Welche von diesen Formeln die richtige ist, können wir jetzt nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Nach der ersten Formel, welche wir bis jetzt für die wahrscheinlichere halten, ist es eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Kalk mit schwefelsaurem Kohlenwasserstoff, analog dem schwefelsauren Aethyloxyd-Aetherol:

$$\dot{Ac}\,\ddot{S} + (C_4\,H_8)\,\ddot{S}.$$

Das Methol ist also sehr wahrscheinlich C_{12} H_{18}, und wir wollen demzufolge die Säure, die in dem Kalksalze vorkommt, Metholschwefelsäure nennen; im freien Zustande ist dieselbe wahrscheinlich C_{12} H_{18} $\ddot{S} + \dot{H}$ $\ddot{S}$. Die kleinen Krystalle, die wir bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Methol bemerkt haben, sind ohne Zweifel diese Säure gewesen.

Das Methol könnte als das Radical des Xylitöls und des Xylitharzes angesehen werden; dagegen scheint aber zu sprechen, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Methol weder das eine noch das andere entsteht.

Methol	C_{12} H_{18}
Xylitöl	C_{12} $H_{18} + O$
Xylitharz	$2C_{12}$ $H_{18} + 3O$.

Bei der Destillation von Methol mit Schwefelsäure bildet sich höchst wenig Essigsäure, schweflige Säure, ein Theil des Methols geht unverändert über und zurück bleibt eine kohlige Masse.

Wir wollen jetzt noch versuchen, eine Erklärung von der Bildung des Methols zu geben. Bei der Bildung des Methols aus den Verbindungen des Holzäthers mit den niedrigeren Oxydationsstufen des Acetyls bildet sich Holzätherschwefelsäure; und das Oxyd des Acetyls, welches abgeschieden wird, be-

dingt dieselben Reactionen, welche schon früher bei der Einwirkung der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auseinandergesetzt worden sind. Die Endproducte hierbei sind das Xylitöl und das Xylitharz. Bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure auf das Xylitöl, unterstützt durch höhere Temperatur, giebt das Xylitöl Sauerstoff an einen andern Theil ab, welcher zugleich auch von der Schwefelsäure Sauerstoff aufnimmt und sich in Essigsäure verwandelt. Die Abgabe des Sauerstoffes vom Xylitöl wird noch besonders durch die Neigung der Schwefelsäure hervorgerufen, sich mit einem basischen Körper, wie das Methol, zu verbinden. Das Resultat davon ist die Bildung von Metholschwefelsäure, welche durch höhere Temperatur und durch Mitwirkung von Wasser sich in Methol und Schwefelsäure zerlegt, welches erstere überdestillirt; durch allzustarke Einwirkung der Schwefelsäure wird auch ein Theil der vorhandenen Körper in Kohlensäure und Wasser und in den kohligen Körper verwandelt.

Beim ersten Anblicke könnte es sonderbar erscheinen, dass durch die Einwirkung von Kalium auf Xylitöl blos wieder ein anderes Oxyd und kein Kohlenwasserstoff entsteht. Der Grund hiervon ist aber ohne Zweifel der, dass das Kalium einen Körper zu bilden strebt, welcher gegen das Kali noch elektronegative Eigenschaften besitzt, während die Schwefelsäure einen Körper mit den entgegengesetzten Eigenschaften zu bilden sucht.

Wir haben ferner noch eine Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist und Xylit vorgenommen und bereits beendigt; wir werden die Resultate derselben in einer folgenden Abhandlung mittheilen.

LVI.

Ueber die Einwirkung des Kaliums (und Natriums) auf einige Aethyloxydsalze.

Von

CARL LOEWIG und SAL. WEIDMANN.

(Von den Verfassern mitgetheilt aus Poggend. Ann.)

Die Existenz der organischen Radicale ist in neuester Zeit durch die Hypothese der organischen Wasserstoffsäuren und mehr noch durch die der Typen in Zweifel gestellt worden. Ein Haupteinwurf, der sich gegen das Bestehen organischer Radicale machen lässt, besteht darin, dass nur wenige derselben für sich bekannt sind und dass die Verbindungen derselben mit mehreren Atomen Sauerstoff nicht in niedrigere Verbindungsstufen durch reducirende Stoffe zurückgeführt werden können; diess gilt besonders für die organischen Säuren. Es versteht sich von selbst, dass die Hypothese der Typen die der Wasserstoffsäure umstösst; denn beide können unmöglich neben einander bestehen. Die Annahme von mehratomigen Wasserstoffsäuren lässt sich noch, obgleich nur gezwungen, mit der von organischen Radicalen vereinigen, sie setzt aber eine solche Unzahl von hypothetischen Stoffen voraus, dass sie schon deshalb, vorausgesetzt dass sie, wie es in der That der Fall ist, die Erscheinungen wenigstens nicht besser zu erklären vermag als die Oxydtheorie, verworfen werden sollte. Auch ist kein Grund vorhanden, bei den Hydraten der Säuren eine andere innere Constitution vorauszusetzen, wie bei den Hydraten der Basen; beide Classen von Verbindungen gehen so in einander über, dass unmöglich eine Grenze zwischen beiden gezogen werden kann. Ist demnach Schwefelsäurehydrat aus $(SO_4) + H_2$ zusammengesetzt, so besteht auch das Kalihydrat aus $KO_2 + H_2$; oder, da im Hydrate der Säure die negativen Elemente das zusammengesetzte Radical bilden, so kann auch angenommen werden, dass in den Hydraten der Basen die positiven das Radical hervorbringen. Das Kalihydrat besteht dann aus $(KH_2) + O_2$ oder auch aus $O_2 + (KH_2)$; eine Analogie zwischen den Hydraten der Basen und der Sauerstoffsäuren wäre auf diese Weise hergestellt. Gegen die Consequenz lässt sich schwerlich etwas einwenden; aber dass eine solche Annahme bei den

Basen unstatthaft ist, dass sie mit der einfachen Art, nach welcher die Zusammensetzung der Hydrate der Basen bis jetzt betrachtet wurde, gar keinen Vergleich aushält, ergiebt sich schon auf den ersten Blick.

Wird der Weingeist als das Hydrat des Aethers betrachtet, so ergiebt sich aus der Einwirkung des Kaliums auf denselben, dass der Aether keine Zersetzung erleidet; nur das Hydratwasser wird zersetzt und das gebildete Kali verbindet sich mit dem Aether. In dieser Verbindung vertritt der Aether die Stelle des Wassers im Kalihydrat; Aetherkali und Kalihydrat sind demnach in gewisser Beziehung analoge Verbindungen. Es war vorauszusehen, dass Kalium auf Verbindungen des Aethers mit organischen Säuren eben so zersetzend einwirken werde, wie auf den Weingeist; nämlich, dass es der organischen Säure werde Sauerstoff entziehen, eben so wie dem Hydratwasser des Aethers im Weingeist. Es war demnach die Möglichkeit gegeben, organische Säuren zu reduciren, ohne das Radical zu zerstören. Lassen sich aber auf diese Weise verschiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radicals darstellen, so kann auch die innere Zusammensetzung der organischen Säuren keine andere sein als die der unorganischen, d. h. sie müssen aus Sauerstoff bestehen, verbunden mit zusammengesetzten Radicalen. Eben so wenig aber, wie mit der Typenhypothese die Theorie der organischen Radicale vereinigt werden kann, lässt sich, wie sich von selbst versteht, mit den organischen Radicalen die Grundidee der Typen vereinigen. Von diesen Ideen ausgehend, haben wir die folgende Untersuchung unternommen *).

*) Schon im Bd. XXXXII. S. 404 von Pogg. Annalen habe ich angegeben, dass die Versuche, welche ich über die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther, Ameisenäther, Kleeäther und einige andere vorgenommen habe, vollkommen die Ansicht bestätigen, dass das Kalium diese Verbindungen auf ähnliche Weise zersetze, wie den Weingeist, dass es nämlich eben so wie bei dem letzteren auf das Wasser, bei den ersteren auf die Säure einwirke. Der Zweck der damals publicirten Abhandlung war, wie ich bestimmt a. a. O. S. 415 angegeben, kein anderer, als eine Reihe von Verbindungen, bei welchen eine gleiche innere Constitution angenommen wurde, der zersetzenden Einwirkung eines und desselben Stoffes zu unterwerfen

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther.

Der Essigäther wird augenblicklich vom Kalium zersetzt. Die Einwirkung ist besonders im Anfange sehr heftig und geht öfters bis zur Entzündung. Es ist deshalb nöthig, anfangs die Einwirkung durch Abkühlung des Apparats zu vermindern und erst dann wieder Kalium zuzufügen, wenn das früher zugesetzte vollständig verschwunden ist. In dem Verhältnisse, als die Zersetzung weiter schreitet, vermindert sich die Einwirkung

---

und dabei zu beobachten, ob die Erscheinungen, welche die verschiedenen Verbindungen zeigen, bei denselben dieselben seien. Es sollte allein nur nachgewiesen werden, ob die Verbindungen, welche als Weingeist betrachtet werden, mit Kalium in Berührung gebracht, Wasserstoffgas entwickeln oder nicht. Die Zersetzungsproducte, welche sich ergaben, wurden nur oberflächlich berührt und mussten weiteren Untersuchungen unterworfen werden. Die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist (welcher, wie sich später ergab, Xylit gewesen) bildete den Anfangs- und, wenn man will, auch Endpunct der schönen mühevollen Arbeit von Weidmann und Schweizer über Holzgeist, Xylit etc., eine Untersuchung, welche in Beziehung auf Gründlichkeit und Ausdauer einen ehrenvollen Platz in der organischen Chemie einnehmen wird. Auch in gegenwärtiger Abhandlung war es eine allgemeine Idee, welche wir verfolgten, und die einzelnen Zersetzungsproducte, welche sich durch die Untersuchung ergaben, namentlich die neuen Säuren, welche wir gefunden, müssen gründlicheren Untersuchungen unterworfen werden, was auch jedenfalls geschehen wird. Jeder, der sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt oder beschäftigt hat, wird mit mir übereinstimmen, wenn ich behaupte, dass dieselben sehr delicater Natur sind; denn will man eine richtige Einsicht in den Vorgang der Einwirkung des Kaliums erhalten, so kann man nur mit wenigem Material auf einmal operiren und deshalb erhält man die Producte auch nur in sehr geringer Menge. Zu diesen Bemerkungen finde ich mich veranlasst, weil ich leider beobachten musste, dass der früheren Abhandlung von mehreren Seiten eine ganz andere Bedeutung gegeben wurde, als ich ihr selbst gegeben habe. So bemerkt namentlich Berzelius in seinem Jahresbericht No. XVIII. S. 456: „vermuthlich wollte Löwig glauben machen, er habe eine Verbindung etc. entdeckt“ — eine Beschuldigung, vor der ich mich förmlich verwahre, weil ich mir bewusst bin, zu einer solchen niemals Veranlassung gegeben zu haben, oder wenigstens nie *absichtlich* habe geben wollen, und beziehe mich deshalb nochmals auf den Schluss der obengenannten Abhandlung.

Löwig.

des Kaliums und muss zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Geht die Einwirkung langsam und ruhig von Statten, so gerath der Essigäther in gelindes Kochen; es scheidet sich sogleich ein erstes flockiges Salz ab, welches jedoch bei sehr rascher Einwirkung eine gelbliche oder auch braune Farbe annimmt. Ein permanentes Gas wird nicht entwickelt. Wird das Zufügen von Kalium so lange fortgesetzt, bis es nicht mehr verschwindet, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Die so erhaltene Salzmasse gab, mit Wasser vermischt, eine braune Lösung, auf deren Oberfläche sich eine farblose ätherische Flüssigkeit abschied. Die letztere wurde von der wässrigen Lösung getrennt.

Untersuchung der ätherischen Flüssigkeit.

Diese wurde einige Tage auf Chlorcalcium gestellt und dann auf dem Wasserbade vom Chlorcalcium abdestillirt und in 2 Portionen aufgefangen. Sie kam in ihren äusseren Eigenschaften ganz mit Essigäther überein; die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,250 Gr. der ersten Portion gaben:

Kohlensäure	0,495 =	Kohlenstoff	0,1869
Wasser	0,200 =	Wasserstoff	0,0222.

II. 0,215 Gr. der zweiten Portion gaben:

Kohlensäure	0,424 =	Kohlenstoff	0,1172
Wasser	0,180 =	Wasserstoff	0,0200.

In 100 Theilen:

	I.	II.		Ber.
Kohlenstoff	54,76	54,51	C_8	55,02
Wasserstoff	8,88	9,30	H_{16}	8,98
Sauerstoff	36,36	36,19	O_4	36,00
	100,00	100,00		100,00.

Die ätherische Substanz war demnach reiner Essigäther, welcher der Einwirkung des Kaliums entgangen war.

Untersuchung der wässrigen Lösung.

Die vom Essigäther getrennte braungefärbte wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade destillirt; dabei ging eine geistige Flüssigkeit in ziemlicher Menge über, welche sich mit

Weingeist in allen Verhältnissen vermischte. Das Destillat wurde auf Chlorcalcium gestellt und nach einiger Zeit destillirt. Die Analyse der entwässerten Flüssigkeit gab folgende Resultate:

0,293 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure	0,566 =	Kohlenstoff	0,1565
Wasser	0,265 =	Wasserstoff	0,0294.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	53,41
Wasserstoff	10,03
Sauerstoff	36,56
	100,00.

Diese Resultate stehen in der Mitte zwischen der Zusammensetzung des Essigäthers und der des Weingeistes. Die untersuchte Flüssigkeit konnte demnach ein Gemenge von beiden sein. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde eine neue Menge Essigäther mit Kalium behandelt und von der erhaltenen Salzmasse der unzersetzte Essigäther vor dem Vermischen mit Wasser vollständig abdestillirt. Der Rückstand wurde sodann in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade destillirt. Dieses Destillat gab nach der Entwässerung folgende Resultate:

I. 0,437 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,826 =	Kohlenstoff	0,2284
Wasser	0,505 =	Wasserstoff	0,0561.

II. 0,474 Gr. Substanz gaben:

Kohlensäure	0,913 =	Kohlenstoff	0,2525
Wasser	0,531 =	Wasserstoff	0,0590.

In 100 Theilen:

	I.	II.		Ber.
Kohlenstoff	52,26	53,29	C_4	52,68
Wasserstoff	12,84	12,43	H_{12}	12,89
Sauerstoff	34,90	34,28	O_2	34,43
	100,00	100,00		100,00.

Die vom Essigäther und Weingeist befreite wässrige Lösung war stark alkalisch. Sie wurde neutralisirt und mit der Flüssigkeit folgende Untersuchungen vorgenommen.

Ein Theil derselben wurde in einer Röhre über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Die Flüssigkeit stieg

fast augenblicklich in die Höhe. Der andere Theil wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gelinde erwärmt, wobei sogleich metallisches Silber abgeschieden wurde. Wurde die mit Sauerstoff längere Zeit in Berührung gelassene Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, so wurde keine Reduction mehr beobachtet.

Ein anderer Theil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt; dadurch entfärbte sie sich, während einige Flocken einer gelben Substanz niedergeschlagen wurden. Die saure Flüssigkeit wurde einer Destillation unterworfen und dabei die Luft sorgfältig abgehalten. Es ging eine Säure über, welche in den äusseren Eigenschaften sehr mit der Essigsäure übereinkam. Das saure Destillat löste Silberoxyd auf; wurde aber die Auflösung nur gelinde erwärmt, so fiel sogleich metallisches Silber zu Boden. Wurde die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Silberoxyd erwärmt, so blieb essigsaures Silberoxyd in der Auflösung, welches nicht mehr reducirend auf eine andere Menge Silberoxyd einwirkte. Eben so wie das Silberoxyd reducirte das saure Destillat auch salpetersaures Silberoxyd.

Der grösste Theil des sauren Destillats wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die gesättigte Flüssigkeit bei Zutritt der Luft abgedampft. Das erhaltene Barytsalz hatte eine schwach gelbliche Farbe und krystallisirte sehr schwierig. Das getrocknete Salz wurde mit Weingeist ausgezogen, welcher die färbende Substanz aufnahm. Es wurde abermals ausgetrocknet und dann der Analyse unterworfen.

I. 0,260 Gr. Salz gaben 0,239 schwefelsauren Baryt = 0,1568 oder 60,31 p. C. Baryt.

II. 0,491 Gr. Salz gaben:

Kohlensäure	0,242 =	Kohlenstoff	0,0689
Wasser	0,122 =	Wasserstoff	0,0136.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	13,63
Wasserstoff	2,77.

60,31 Baryt halten 4,80 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück. 100 Theile Salz enthalten demnach:

	Gef.		Ber.
Kohlenstoff	18,32	C_4	19,12
Wasserstoff	2,77	H_6	2,34
Sauerstoff	18,60	O_3	18,75
Baryt	60,31	Ba	59,79
	100,00		100,00.

Das untersuchte Salz war demnach essigsaurer Baryt.

Nachdem von dem schwefelsauren Kali durch wiederholten Zusatz von Wasser alle flüchtige Säure abdestillirt worden war, wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesättigt, dann abgedampft und die trockene Masse mit Weingeist ausgezogen. Diese nahm jedoch nur eine sehr geringe Menge eines braunen Stoffes auf, welche die Kaliverbindung des eben erwähnten, durch Säuren in Flocken ausscheidbaren braunen Harzes zu sein schien. Der in Weingeist unlösliche Theil war frei von organischer Materie.

Die Producte, welche demnach durch Einwirkung des Kaliums auf Essigäther nach den mitgetheilten Untersuchungen erhalten werden, sind Weingeist und eine Verbindung des Acetyls mit Sauerstoff, welche weniger Sauerstoff enthält als die Essigsäure. Die kleine Menge der harzigen Substanz, welche auch nur bei zu rascher Einwirkung des Kaliums gebildet wird, kann nur als ein sehr unbedeutendes Nebenproduct angesehen werden. Auch der Weingeist kann nur bei Behandlung der Salzmasse mit Wasser entstehen, und in derselben muss Aether angenommen werden. Da aber bei der Destillation für sich, ohne Wasser, kein Aether erhalten wird, so folgt, dass derselbe an Kali gebunden sein muss. Es entsteht daher bei der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther Aetherkali oder jedenfalls eine Verbindung, welche den Aether bei höherer Temperatur nicht abgiebt. Das Kalium entzieht also der Essigsäure Sauerstoff und verwandelt dieselbe in ein niedrigeres Oxyd des Acetyls; das gebildete Kali bleibt zum Theil mit der verdünnten Säure, zum Theil (wahrscheinlich) mit dem freigewordenen Aether verbunden. Für die letzte Ansicht spricht namentlich auch die stark alkalische Reaction der in Wasser gelösten Salzmasse.

Fragt man nun: welche Verbindung des Acetyls mit Sauerstoff wird durch die reducirende Einwirkung des Kaliums auf

Essigäther gebildet? so können mehrere Fälle als möglich gedacht werden. Es kann nämlich entstehen Acetyloxyd ($C_4H_6 + O$), unteracetylige Säure (Xylitsäure) ($C_3H_6O_{1½}$) und acetylige Säure ($C_4H_6O_2$). Wird Acetyloxyd gebildet, so muss bei Auflösung der Salzmasse in Wasser Aldehyd gebildet werden. Aber schon der Geruch derselben zeigt deutlich, dass kein Aldehyd vorhanden ist. Um jedoch hierüber Gewissheit zu erhalten, haben wir eine neue Quantität Essigäther durch Kalium zersetzt. Die Masse wurde sogleich nach beendigter Einwirkung mit Schwefelsäure übersättigt und im Wasserbade destillirt. Das geistige Destillat wurde mit Aether vermischt und mit Ammoniakgas gesättigt. Es konnte aber kein Aldehyd-Ammoniak erhalten werden. Ob aber unteracetylige oder acetylige Säure gebildet werden, lässt sich wegen der Schnelligkeit, mit der dieselben, besonders bei Anwesenheit von Basen, in Essigsäure übergehen, durch Versuche kaum ermitteln. Bildet sich acetylige Säure, so wird der Essigsäure 1 At. Sauerstoff entzogen. Zugleich entsteht 1 At. Kali. Es kann nun angenommen werden: ½ At. Kali bleibt mit der Säure zu einem sauren Salze verbunden, während ½ At. Kali sich mit dem Aether vereinigt. Die Zusammensetzung der reducirten Salzmasse wäre demnach:

$$(2C_4H_6O_2 + KO) + (2C_4H_{10}O + KO),$$

oder es entsteht acetyligsaures Kali, mit welchem der Aether verbunden bleibt und sich in dieser Verbindung wie Wasser verhält, wodurch $(C_4H_6O_2 + KO) + C_4H_{10}O$ gebildet wird, oder auch, es kann angenommen werden, es entstehe ein basisches Doppelsalz, bestehend aus basisch-acetyligsaurem Kali und basisch-acetyligsaurem Aether. Gegen die Bildung der acetyligen Säure spricht aber die stark alkalische Reaction der in Wasser gelösten Masse. Denn mag auch die eine oder die andere Ansicht angenommen werden: in der wässrigen Auflösung muss stets einfach-acetyligsaures Kali vorhanden sein. Nun lässt sich allerdings behaupten, acetylige Säure müsse eine schwächere Säure sein als Essigsäure, und 1 At. derselben könne daher 1 At. Kali nicht vollständig neutralisiren. Dagegen aber müssen wir einwenden, dass, da die wässrige Lösung, auf die Zunge gebracht, fast wie reines Kali wirkt, dieselbe jedenfalls viel alkalischer ist, als kohlensaures Kali, was von

der acetyligen Säure doch nicht wohl vorausgesetzt werden darf.

Zwar könnte noch angenommen werden, 2 At. Kalium entziehen 2 At. Essigäther 2 At. Sauerstoff, und es bilden sich acetyligsaures Kali, acetyligsaurer Aether und Aetherkali.

2 At. Essigäther	$C_{16}\ H_{32}\ O_8$
2 — Kalium	K_2
	$C_{16}\ H_{32}\ O_8\ K_2$

bilden:

1 At. acetyligsauren Aether	$C_8\ H_{16}\ O_3$
1 — acetyligsaures Kali	$C_4\ H_6\ O_3\ K$
1 — Aetherkali	$C_4\ H_{10}\ O_2\ K$
	$C_{16}\ H_{32}\ O_8\ K_2$.

Dagegen aber sprechen die mitgetheilten Analysen; auch würden ohne Zweifel durch weitere Reduction Verbindungen entstehen, ähnlich denen, welche aus Mesiten, Xylit etc. erhalten werden.

Die grösste Wahrscheinlichkeit hat demnach nur die Annahme, dass unteracetylige Säure gebildet werde. Indem nämlich 3 At. Kalium 2 At. Essigäther 3 At. Sauerstoff entziehen, bilden sich 2 At. unteracetyligsaures Kali und 1 At. Aetherkali, welches auf 2 At. Aether 1 At. Kali enthält.

2 At. Essigäther	$C_{16}\ H_{32}\ O_8$
3 — Kalium	K_3
	$C_{16}\ H_{32}\ O_8\ K_3$

bilden:

2 At. unteracetyligsaures Kali	$C_8\ H_{12}\ O_5\ K_2$
1 — Aetherkali	$C_8\ H_{20}\ O_3\ K$
	$C_{16}\ H_{32}\ O_8\ K_3$.

In Beziehung auf die vorliegende Frage ist es jedoch gleichgültig, ob acetylige oder unteracetylige Säure gebildet werde. Das Resultat steht fest: das Kalium reducirt die Essigsäure, und die verdünnte Säure geht durch Sauerstoffaufnahme wieder in Essigsäure über, das Radical erleidet daher bei der Einwirkung des Kaliums keine Veränderung.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Benzoëäther.

Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Benzoëäther. Die Einwirkung beginnt erst zwischen 70 bis 80°;

bei 100° ist sie ziemlich lebhaft. So wie die Einwirkung des Natriums beginnt, färbt sich der Aether an den Stellen, wo sich das Natrium befindet, dunkel braungelb, welche Farbe nach und nach die ganze Masse annimmt. In dem Verhältnisse, als die Einwirkung des Natriums zunimmt, verdickt sich die Masse, und sie wird zuletzt selbst unter Mitwirkung der Wärme ganz fest. Aus diesem Grunde entgeht ein grosser Theil des Benzoeäthers der Einwirkung des Natriums. Gasentwickelung wird auch hierbei nicht wahrgenommen. Man kann den mit Natrium behandelten Benzoeäther auf 100° und auch darüber erhitzen, ohne dass etwas Flüchtiges abgeschieden wird. Da der Siedepunct des Benzoeäthers sehr hoch liegt, so suchten wir den noch unzersetzten Benzoeäther durch Behandlung mit Aether aus der zersetzten Masse auszuziehen. Der Aether wurde im wasserfreien Zustande mit der zersetzten Masse zusammengebracht. Dabei bildete sich eine tief dunkelbraun gefärbte ätherische Lösung, während eine Salzmasse abgeschieden wurde. Dieselbe wurde so lange mit wasserfreiem Aether ausgelaugt, bis sie vollkommen weiss erschien.

Untersuchung der ätherischen Lösung.

Die ätherische Auflösung wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Das Destillat war reiner Aether; der Rückstand in der Retorte war braun, ölig, unlöslich in Wasser, mischte sich aber vollständig mit Aether und Weingeist. Auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtigte er sich nicht vollständig; es blieb ein kohliger Rückstand, welcher nach und nach vollständig verbrannte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wässrige Kalilösung wirkte kaum zersetzend auf die obige Masse ein; es entstand ein wenig benzoësaures Kali, zugleich entstand ein anderes Kalisalz in geringer Menge, welches eine neue Säure enthielt. Dagegen zersetzte eine weingeistige Lösung von Kali, besonders in der Wärme, den öligen Rückstand sehr schnell. Ward nach der Zersetzung die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so wurde eine klare braune Lösung erhalten, ohne dass sich etwas abschied. Der Weingeist wurde verdunstet und die weingeistige Lösung mit Salzsäure übersättigt. Es entstand sogleich ein reichlicher braungefärbter Niederschlag, welcher grösstentheils aus Ben-

zoësäure bestand; zugleich aber wurde noch eine Säure abgeschieden, welche wir unterbenzoylige Säure nennen wollen. Um die Benzoësäure von der letzteren zu trennen, wurde der Niederschlag öfters mit kochendem Wasser behandelt, in welchem die unterbenzoylige Säure unlöslich ist. Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, dass die in dem Aether aufgelöste ölige braune Flüssigkeit ein Gemenge war von benzoësaurem Aether, welcher der Einwirkung des Natriums entgangen, und unterbenzoyligsaurem Aether, welcher durch Zersezzung des ersteren gebildet worden war. Eine Trennung beider Aetherverbindungen ist uns nicht gelungen.

Untersuchung des in Aether unlöslichen Salzes.

Das Salz, welches bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Benzoëäthers zurückblieb, löste sich vollständig in Wasser. Die Lösung war stark alkalisch und gab bei der Destillation Weingeist. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine grosse Menge Benzoësäure erhalten wurde. Da möglicher Weise der Weingeist, welcher erhalten wurde, von Aether herrühren konnte, welcher von der Salzmasse gebunden worden war, so wurde eine neue Menge Benzoëäther durch Natrium zersetzt und die zersetzte Masse, ohne vorherige Behandlung mit Aether, mit Wasser destillirt; jedoch wurde auch bei diesem Versuche viel Weingeist erhalten.

Dass die durch Salzsäure abgeschiedene Säure nichts anderes war, als Benzoësäure, zeigte eine mit derselben vorgenommene Elementaranalyse. Diese Salzmasse bestand demnach aus Aetherkali, welches bei Berührung mit Wasser in Kalihydrat und Weingeist zerfiel, und aus benzoësaurem Kali.

Untersuchung der unterbenzoyligen Säure.

Die Säure, welche auf die eben angegebene Weise aus dem unterbenzoyligsauren Aether erhalten wurde, besitzt in ihrem reinen Zustande eine gelbbraune Farbe und gleicht ganz einem Harze. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie die Consistenz von dickem Terpentin; auf dem Wasserbade schmilzt sie sehr leicht zu einer vollkommen durchsichtigen gelben Flüssigkeit. In Wasser ist sie ganz unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet schwach

Lakmus. In wässriger Kalilösung löst sie sich sehr leicht zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf, aus welcher sie durch Säure wieder unverändert niedergeschlagen wird. Sie ist nicht flüchtig und zersetzt sich bei höherer Temperatur auf ähnliche Weise wie die Harze.

Die Analyse dieser Säure gab folgendes Resultat:

I. 0,450 Gr. Säure gaben:

Kohlensäure	1,320	= Kohlenstoff	0,3450
Wasser	0,226	= Wasserstoff	0,0252.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	76,67
Wasserstoff	5,60
Sauerstoff	17,73

entsprechend:

		Ber.
14 At.	Kohlenstoff	76,73
12 –	Wasserstoff	5,36
2½ –	Sauerstoff	17,91
		100,00.

II. Ein Theil der Säure wurde in reinem Kali gelöst. Die Lösung wurde so lange mit Essigsäure vermischt, bis die Säure anfing sich abzuscheiden. Sodann wurde filtrirt und die neutrale Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es bildete sich ein gelblichweisser Niederschlag, welcher bei 100° ausgetrocknet wurde.

1) 0,416 Bleiverbindung gaben:

Kohlensäure	0,590	= Kohlenstoff	0,1632
Wasser	0,110	= Wasserstoff	0,0122.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,13
Wasserstoff	2,93.

2) 0,155 Substanz gaben:

0,039 metallisches Blei und 0,040 Bleioxyd = 0,082 oder 52,90 p.C. Bleioxyd.

100 Theile Bleisalz enthalten demnach:

Kohlenstoff	39,13
Wasserstoff	2,93
Sauerstoff	5,04
Bleioxyd	52,90
	100,00

entsprechend:

14 At. Kohlenstoff	40,00
10 - Wasserstoff	2,33
1½ - Sauerstoff	4,93
1 - Bleioxyd	52,74
	100,00.

Die Säure in dem Bleisalze besteht also aus $C_{14}H_{10}O_{1\frac{1}{2}}$. Die Formel für die freie Säure ist

$$C_{14}H_{12}O_{2\frac{1}{2}} = C_{14}H_{10}O_{1\frac{1}{2}} + Aq.$$

Die freie Säure ist demnach das Hydrat der unterbenzoyligen Säure. Diese enthält halb so viel Sauerstoff als die Benzoësäure.

Die alkalischen Salze dieser Säure sind in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich. Die übrigen Salze sind fast alle unlöslich oder doch schwer löslich.

Die Auflösung der Säure in Kali, durch verdünnte Salpetersäure vollständig neutralisirt, erzeugt mit Baryt- und Kalksalzen einen gelblichweissen, mit Thonerdesalzen einen weissen, mit Eisenoxydsalzen einen gelbbraunen, mit Silbersalzen einen rostgelben, beim Erhitzen braun werdenden, mit Sublimat und salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Benzoëäther gebildet werden: 1) unterbenzoyligsaurer Aether, 2) Aethernatron und 3) benzoësaures Natron. Wird nun angenommen: auf 4 At. Benzoëäther wirken 6 At. Natron ein, so müssen entstehen 4 At. unterbenzoyligsaurer Aether und 6 At. Natron. Das gebildete Kali zersetzt nur 3 At. Benzoëäther auf die Weise, dass sich bilden 3 At. benzoësaures Natron und 3 At. Aethernatron, oder

7 At. Benzoëäther	$C_{126}H_{140}O_{28}$
6 - Natrium	Na_6
	$C_{126}H_{140}O_{28}Na_6$

bilden:

4 At. unterbenzoyligs. Aether	$C_{72}H_{80}O_{10}$
3 - benzoësaures Natron	$C_{42}H_{30}O_{12}Na_3$
3 - Aethernatron	$C_{12}H_{30}O_6Na_3$
	$C_{126}H_{140}O_{28}Na_6$.

Die Zersetzung des Benzoeäthers durch Natrium kommt demnach sehr mit der des Essigäthers durch Kalium überein. In beiden Fällen wird der Säure die Hälfte des Sauerstoffs entzogen, und es bilden sich niedrigere Oxydationsstufen desselben Radicals. Der Unterschied besteht nur darin, dass bei dem Benzoeäther die reducirte Säure mit dem Aether verbunden bleibt, während die reducirte Essigsäure sich mit dem gebildeten Kali vereinigt. Ob jedoch die unterbenzoylige Säure durch oxydirende Stoffe wieder in Benzoesäure verwandelt werden könne, müssen wir dahingestellt sein lassen. Wir hatten zu wenig Material, um entscheidende Untersuchungen in dieser Beziehung vornehmen zu können. Nur mit Wahrscheinlichkeit können wir angeben, dass Salpetersäure im concentrirten Zustande unterbenzoylige Säure zu oxydiren scheint.

Es bleibt uns noch übrig die Gründe anzugeben, warum wir diese Säure unterbenzoylige Säure genannt haben. Wird das Benzamid als eine Amidverbindung betrachtet, so ist mit dem Amid verbunden $C_{14}H_{10}O_2$. Bezeichnet man nun das Radical $C_{14}H_{10}$ mit Benzoyl, so ist im Benzamid benzoylige Säure enthalten. Im Benzimid (N_2H_2) hat man allen Grund anzunehmen, dass mit Imid vereinigt sind 2 At. einer Verbindung $= C_{14}H_{10}O$. Wird nun diese Verbindung Benzoyloxyd genannt, so ergeben sich folgende Oxydationsstufen des Benzoyls:

Benzoyloxyd	$(C_{14}H_{10})+O$
unterbenzoylige Säure	$(C_{14}H_{10})+O_{1½}$
benzoylige Säure	$(C_{14}H_{10})+O_2$
Benzoesäure	$(C_{14}H_{10})+O_3$

also dieselbe Reihe, welche auch bei dem Acetyl bekannt ist.

Die Existenz der unterbenzoyligen Säure widerspricht direct der Annahme des freien Radicals, bestehend aus $C_{14}H_{10}O_2$, welches bekanntlich Liebig und Wöhler Benzoyl genannt haben.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther.

Die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther ist complicirter als die auf Benzoeäther und Essigäther. Die Erscheinungen, welche dabei beobachtet werden, sind folgende: Wenn nicht eine Erwärmung von aussen stattfindet, so geht die Zersetzung nur langsam von Statten. Es scheidet sich ein nur

schwach gelblich gefärbtes Salz aus; zugleich aber entwickelt sich Gas, und, was besonders zu erwähnen ist, die Gasblasen erscheinen gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeit, sowohl an den Stellen, welche mit dem Natrium in Berührung sind, wie an denen, wo sich kein Natrium befindet. Die Erscheinung ist ganz dieselbe wie die, welche beobachtet wird, wenn Ameisensäure mit Schwefelsäure erwärmt wird. Geht die Einwirkung sehr rasch von Statten, so ist das Salz, welches sich abscheidet, stark gefärbt.

Untersuchung des Gases, welches sich entwickelt.

Das Gas ist vollkommen farblos und brennt, angezündet, mit rein blauer Flamme. Wird es über Quecksilber mit Kali in Berührung gebracht, so findet nicht die geringste Volumenveränderung statt.

1) 50 C.C. Gas wurden über Quecksilber mit 35 C.C. Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge durch den elektrischen Funken im Eudiometer entzündet.

50+35=85 C.C. verschwundener Raum nach dem Verbrennen =25 C.C. Die Menge der Kohlensäure betrug 50 C.C.

2) 65 C.C. Gas+40 C.C. Sauerstoff = 105 C.C.
Verschwundener Raum =33 C.C.
Kohlensäure =65 C.C.

3) 45 C.C. Gas+40 C.C. Sauerstoff =85 C.C.
Verschwundener Raum =22,5 C.C.
Kohlensäure =45 C.C.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Gas reines Kohlenoxydgas gewesen war.

Untersuchung des zersetzten Ameisenäthers.

Der mit Natrium zersetzte Ameisenäther wurde ohne vorherige Vermischung mit Wasser auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Es wurde eine ätherische Flüssigkeit erhalten, welche sich wie Ameisenäther verhielt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,275 Substanz gaben:
Kohlensäure 0,500 = Kohlenstoff 0,1383
Wasser 0,230 = Wasserstoff 0,0256.

In 100 Theilen:

		Ameisenäther berechnet.
Kohlenstoff	50,29	49,130
Wasserstoff	9,39	8,023
Sauerstoff	40,32	42,847
	100,00	100,000.

Der untersuchte Aether enthält demnach mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, und weniger Sauerstoff, als der Ameisenäther. Es war also möglich, dass durch die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther ein neuer Aether gebildet wurde. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde eine neue Quantität Ameisenäther durch Natrium zersetzt und die Zersetzung so lange fortgeführt, bis keine Gasentwickelung mehr beobachtet wurde. Der Rückstand wurde ebenfalls auf dem Wasserbade, ohne vorherige Behandlung mit Wasser, destillirt. Das nun erhaltene Destillat hatte keinen ätherischen Geruch, sondern den Geruch des Weingeistes, mischte sich mit Wasser in allen Verhältnissen und kam überhaupt ganz mit dem Weingeist überein, brannte namentlich mit der eigenthümlichen Flamme des Weingeistes.

0,213 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,404 =	Kohlenstoff	0,1117
Wasser	0,215 =	Wasserstoff	0,0239.

In 100 Theilen:

		Weingeist berechnet.
Kohlenstoff	52,44	52,68
Wasserstoff	11,22	12,89
Sauerstoff	36,34	34,43
	100,00	100,00.

Hieraus geht also hervor, dass die zuerst untersuchte ätherische Flüssigkeit ein Gemenge von Ameisenäther und Weingeist, und auch der zuletzt untersuchte Weingeist war, wie aus der Wasserstoffbestimmung hervorgeht, noch nicht ganz frei von Ameisenäther. Nach der Zersetzung mit Natrium findet sich demnach schon fertig gebildeter Weingeist vor, was beim Essigäther und Benzoëäther nicht der Fall ist; denn der Weingeist, welcher bei der letzteren erhalten wurde, erschien erst nach der Behandlung mit Wasser. Unstreitig steht mit der Bildung des Weingeistes die Bildung des Kohlenoxyds im Zusammenhange, und es ist anzunehmen, dass bei der Einwir-

kung des Natriums ein Theil Ameisenäther, gleichsam durch katalytischen Einfluss, für sich zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und Aether; in dem Moment der Freiwerdung verbindet sich das Wasser mit dem Aether zu Weingeist, während das Kohlenoxydgas entweicht. Dafür spricht auch die schon oben berührte Eigenthümlichkeit in der Gasentwickelung.

1 At. Ameisenäther $C_6H_{12}O_4$

zerfällt demnach in

1 At. Weingeist $C_4H_{12}O_2$

2 – Kohlenoxyd $C_2 \quad O_2$

$C_6H_{12}O_4$.

Nachdem auf die angegebene Art der Weingeist, welcher in der zersetzten Masse vorhanden war, vollständig durch Destillation entfernt worden, wurde der Rückstand in Wasser gelöst und ebenfalls destillirt. Dabei wurde ebenfalls Weingeist in grosser Menge erhalten. Die Flüssigkeit, welche zurückblieb, war alkalisch und nur schwach braun gefärbt. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure übersättigt. Es fielen einige wenige Flocken einer sauren Substanz zu Boden, während sich die Flüssigkeit entfärbte. Diese harzige Substanz kam mit der überein, welche auch bei der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther erhalten wird, und ist jedenfalls ein unbedeutendes Nebenproduct, wie schon die geringe Menge zeigt, in der es gebildet wird. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es wurde ein saures Destillat erhalten, welches mit der Ameisensäure in den meisten Verhältnissen übereinkam. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und ein Barytsalz erhalten, welches bei 100° getrocknet, folgende analytische Resultate gab:

1) 0,859 Gr. gaben 0,716 kohlensauren Baryt = 0,5555 oder 64,66 p.C. Baryt.

2) 0,400 Gr. gaben 0,333 kohlensauren Baryt = 0,2583 oder 64,50 p.C. Baryt.

3) 0,678 Gr. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Kohlensäure	0,168 =	Kohlenstoff	0,0520
Wasser	0,084 =	Wasserstoff	0,0094.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	7,67
Wasserstoff	1,39.

64,66 p.C. Baryt halten 5,17 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück. Demnach bestehen 100 Theile des Salzes aus:

Kohlenstoff	12,84
Wasserstoff	1,39
Sauerstoff	21,11
Baryt	64,66
	100,00.

Berechnet man die procentische Zusammensetzung auf Atome, so erhält man folgende:

8 At.	Kohlenstoff	13,80
8 –	Wasserstoff	1,12
9 –	Sauerstoff	20,32
3 –	Baryt	64,76
		100,00.

Um uns zu überzeugen, ob die Masse, welche durch Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther erhalten wird, die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff zu absorbiren, so haben wir eine neue Menge Ameisenäther durch Natrium zersetzt, und die zersetzte Masse mit Wasser angefeuchtet, über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Nach mehreren Stunden wurde jedoch fast keine Absorption wahrgenommen. Das Verschwinden der wenigen Cubikcentimeter Gas im Anfange rührte ohne Zweifel daher, dass beim Uebergiessen der Salzmasse mit Wasser eine Wärmeentwickelung stattfand, in deren Folge das Sauerstoffgas anfangs etwas ausgedehnt wurde.

Eine Formel, welche der obigen Zusammensetzung entspricht, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, und wir sind überzeugt, dass das Barytsalz ein gemengtes Salz gewesen und Ameisensäure enthielt, welche durch Einwirkung des Natrons aus unzersetztem Ameisenäther abgeschieden wurde. Werden von der Formel $C_8 H_8 O_9 \dot{B}a_3$ 2 At. ameisensaurer Baryt abgezogen, so bleiben

$$C_4 H_4 O_3 \dot{B}a$$

übrig. $C_4 H_4 O_3$ wäre eine neue Säure, welche entweder aus 2 At. Formyl $+ O_3$, oder aus einem mit dem Formyl polymeren Radicale $C_4 H_4 + O_3$ bestände. Es würden sodann 2 At. Ameisensäure durch 3 At. Natrium 3 At. Sauerstoff entzogen und dadurch 3 At. Natron und 1 At. einer Säure $C_4 H_4 O_3$ gebildet. Ein Theil Natron zersetzt einen andern Theil Amei-

säureäther und bildet ameisensaures Natron; zugleich aber muss angenommen werden, dass der freigewordene Aether mit dem entstandenen wasserfreien Salze verbunden bleibt und in dieser Verbindung die Rolle entweder von basischem Wasser, oder, was wahrscheinlicher, von Krystallwasser übernimmt. Eben so gut nämlich, als der Aether in seiner Verbindung mit Natron und Kali die Rolle des Wassers übernimmt, kann er dieselbe auch in Verbindung mit Salzen übernehmen. Diess sind jedoch nur Vermuthungen, die allerdings viele Wahrscheinlichkeit für sich haben. Um aber Gewissheit zu erhalten, ist es nöthig, genau nachzuweisen, welche Zusammensetzung die neue Säure, welche sich jedenfalls bildet, hat. Aus den mitgetheilten Analysen geht allein nur mit Bestimmtheit hervor, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther die Ameisensäure in der Art zersetzt wird, dass ihm Sauerstoff entzogen wird, die Verhältnisse aber des Kohlen- und Wasserstoffs dieselben bleiben, wie im Formyl. Was die Zusammensetzung der neueren Säure betrifft, so hoffen wir hierüber bald genauere Resultate mittheilen zu können.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Kleeäther und Kohlensäureäther.

Dass durch Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf Kleeäther Kohlensäureäther, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas, gebildet wird, setzen wir als bekannt voraus. Die Frage aber, wie entsteht der Kohlensäureäther? ist bis jetzt noch nicht gelöst worden. Wie beim Ameisenäther könnte angenommen werden, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Kleeäther zwei unter sich unabhängige Processe von Statten gehen, und dass 1 Th. Kleeäther für sich in Kohlensäureäther und Kohlenoxyd zerfiele, während es auf einen andern Theil Kleeäther zersetzend einwirkte und dadurch neue eigenthümliche Producte bildete. Auch wäre denkbar, dass 2 At. Kleeäther durch das Natrium 1 At. Sauerstoff entzogen und dadurch Kohlensäureäther, Kohlenoxyd und Aetherkali gebildet werden.

2 At. Kleeäther	$C_{12} H_{20} O_8$
1 - Natrium	Na
	$C_{12} H_{20} O_8 Na$

können zerfallen in:

1 At. Kohlensäureäther	C_5	$H_{10}O_3$
1 - Aethernatron	C_4	$H_{10}O\dot{N}a$
3 - Kohlenoxyd	C_3	O_3
	C_{12}	$H_{20}O_7\dot{N}a$.

Bei dieser Annahme aber bleibt die Bildung der übrigen Producte, die jedenfalls noch nebenbei entstehen, unerklärt. Um daher eine genauere Einsicht in den Vorgang zu erhalten, suchten wir wo möglich alle Producte kennen zu lernen, welche bei der Zersetzung des Kleeäthers gebildet werden.

Was die Erscheinungen betrifft, welche bei der Einwirkung des Natriums auf Kleeäther beobachtet werden, so glauben wir dieselben übergehen zu können, da sie schon einige Male genau beschrieben worden sind. Nur die Bemerkung wollen wir noch hinzufügen, dass im Moment, als die Einwirkung beginnt, auch eine dunkle Färbung beobachtet wird. — Geht die Einwirkung rasch von Statten, so steigt die Temperatur ziemlich hoch, und mit dem sich entwickelnden Kohlenoxydgas verflüchtigen sich auch Dämpfe von Kohlensäureäther und Kleeäther. Diess zeigt, dass der Kohlensäureäther gleich bei der ersten Einwirkung des Natriums gebildet wird, und nicht erst, wie man vermuthen könnte, entsteht, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird. Ist die Einwirkung beendigt, so lässt sich durch Destillation sämmtlicher Kohlensäureäther abdestilliren. Er wird in ziemlicher Menge erhalten und ist jedenfalls ein Hauptproduct der Zersetzung des Kleeäthers.

Wir haben den zersetzten Kleeäther so lange destillirt, bis sich sämmtlicher Kohlensäureäther verflüchtigt hatte. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung besass eine dunkel-, fast schwarzbraune Farbe. Bei der Destillation auf dem Wasserbade wurde eine nicht unbedeutende Menge Weingeist gewonnen. Die schwarzbraun gefärbte wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; dadurch entstand ein schwarzer Niederschlag; eine Entfärbung der Flüssigkeit aber fand nicht statt. Die von dem schwarzen Niederschlag getrennte saure Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es ging ein saures Destillat über, welches Sil-

beroxyd sogleich reducirte. Dasselbe wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und durch Abdampfen eine nicht unbedeutende Menge eines Salzes erhalten, welches 67,5 p.C. Baryt enthielt. Es war ameisensaurer Baryt. Nachdem die Ameisensäure abdestillirt war, schied sich aus dem Rückstande eine neue Quantität des schwarzen Pulvers aus, dessen Menge noch zunahm, als derselbe längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt wurde.

Das abgeschiedene schwarze Pulver wurde längere Zeit mit Wasser behandelt. Dasselbe nahm eine schwach braune Farbe an und enthielt in geringer Menge denselben Stoff aufgelöst, welcher auch nach der Fällung mit Schwefelsäure aufgelöst geblieben war. Nachdem Wasser nichts mehr aufnahm, wurde der getrocknete Rückstand mit Aether behandelt. Auch dieser zog nur eine sehr geringe Menge eines braunen Stoffes aus; bei Weitem das Meiste war weder in Aether, noch in Wasser löslich. Der in Aether unlösliche Theil löste sich bis auf Spuren vollständig in Weingeist mit schwarzer Farbe auf. Die Spuren, welche der Weingeist ungelöst zurückliess, lösten sich in Ammoniak mit brauner Farbe. Neben Kohlensäureäther, Weingeist und Ameisensäure war also dieser braune Stoff ein Hauptproduct der Zersetzung.

Um die Natur dieser Substanz genauer kennen zu lernen, wurde eine andere Menge des mit Natrium zersetzten Kleeäthers nach Entfernung des Kohlensäureäthers in Wasser gelöst, und die wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entstand ein starker brauner Niederschlag. Die von demselben getrennte Flüssigkeit war nun ganz schwach gelb gefärbt; sie enthielt essigsaures und ameisensaures Natron und Bleioxyd, deren braune Färbung von Spuren des braunen, fast ganz unlöslichen Niederschlags herrührte. Das unlösliche Bleisalz wurde mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt worden war, wurde das letztere mit Weingeist und Aether abwechselnd behandelt; es wurde jedoch nur ein wenig Schwefel gelöst. Die von dem Schwefelblei getrennte wässrige Lösung war schwach gelb gefärbt. Wurde dieselbe längere Zeit der Luft ausgesetzt, so färbte sie sich nach und nach braun, während ein schwarzes Pulver zu

Boden fiel. Besonders schnell ging diese Farbenänderung und Ausscheidung des schwarzen Pulvers von Statten, wenn die wässrige Lösung in flachen Gefässen bei Zutritt der Luft auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Die Erscheinungen, unter welchen die Abscheidung erfolgt, sind genau dieselben, welche beobachtet werden, wenn eine wässrige Lösung eines Pflanzenextracts bei Zutritt der Luft abgedampft wird. Bei der Behandlung der eingedampften Masse mit Wasser löst sich ein grosser Theil davon mit brauner Farbe leicht auf; zurück bleibt ein schwarzes Pulver, gemengt mit weissen Krystallen. Mehr Wasser nehmen die Krystalle ebenfalls auf. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Sie besassen einen sehr starken sauren Geschmack und lieferten beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gas, welches aus gleichen Maasstheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand; die Krystalle waren demnach Kleesäure.

Die erhaltene dunkel gefärbte wässrige Lösung konnte durch öfteres Auflösen und Wiederabdampfen ganz in den unlöslichen schwarzen Stoff übergeführt werden. Aether zog aus dem letzteren, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, einen braunen Stoff aus, während ein schwarzer zurückblieb. Beide Körper kommen mit denjenigen überein, welche durch Schwefelsäure aus dem mit Natrium zersetzten Kleeäther abgeschieden wurden. Wird der in Aether lösliche Stoff mit Wasser erhitzt, so geht er ebenfalls in den in Aether unlöslichen über.

Nigrinsäure.

Nigrinsäure nennen wir diese schwarze in Wasser und Aether unlösliche Substanz. In Weingeist löst sich diese Säure leicht auf, selbst in ganz schwachem. Die weingeistige Lösung ist dunkelschwarz gefärbt und röthet schwach Lakmus. Wird die schwarze weingeistige Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann bei abgehaltener Luft eine Zeit lang stehen gelassen, so scheidet sich Schwefel aus; die Lösung entfärbt sich zum Theil, und die Säure geht in diejenige über, welche sich in Wasser löst. Hieraus ergiebt sich, dass bei Behandlung des nigrinsauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff die Nigrinsäure reducirt wird. Das Product dieser Reduction geht an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme, zuerst in die in

Wasser unlösliche, aber in Aether lösliche, und dann erst in die in Wasser und Aether unlösliche ursprüngliche Säure über.

Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säure sind in verdünnten Lösungen braun und in concentrirten dunkelschwarz; beim Verdunsten derselben bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirbare Massen zurück. Die übrigen Salze sind fast alle in Wasser unlöslich und besitzen eine braune oder schwarze Farbe. Die Auflösung des Ammoniaksalzes, welches durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Abdampfen erhalten worden war, gab mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen glänzend werdenden Niederschlag. Dieser wurde bei 100° getrocknet und gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,378 Gr. Salz gaben

Kohlensäure	0,432 =	Kohlenstoff	0,1194
Wasser	0,102 =	Wasserstoff	0,0114.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	31,59
Wasserstoff	3,03.

2) 0,103 Gr. Salz gaben 0,044 oder 42,72 p. C. Bleioxyd.

100 Theile Salz enthalten demnach:

Kohlenstoff	31,59
Wasserstoff	3,03
Sauerstoff	22,66
Bleioxyd	42,72
	100,00.

Diess entspricht folgenden Atomenverhältnissen:	Berechn.
14 At. Kohlenstoff	32,93
14 - Wasserstoff	2,69
7 - Sauerstoff	21,53
1 - Bleioxyd	42,85
=1 At. nigrinsaurem Bleioxyd	100,00.

Die Formel für die Säure im freien Zustande ist daher wahrscheinlich $C_{14}H_{14}O_7 + Aq.$; sie enthält ein polymeres Radical der Ameisensäure.

Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, dass bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Kleeäthers,

nach Entfernung des Kohlensäureäthers, mit Wasser, Weingeist, kleesaures, ameisensaures und nigrinsaures Natron gebildet werden. Die äusserst geringe Menge des andern braunen Stoffs kann nicht in Anschlag gebracht werden. Aus der ganzen Untersuchung ergiebt sich jedoch, dass die Zersetzung, welche der Kleeäther erleidet, allein nur die Kleesäure trifft; der Aether verbindet sich theils mit Kohlensäure, theils mit Kali zu Aetherkali. So wie nun das letztere erst bei Berührung mit Wasser, durch Aufnahme desselben, Weingeist bildet, eben so können Ameisensäure und Nigrinsäure nicht schon nach der Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium zugegen sein, sondern sie müssen sich erst bilden, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird.

Zur richtigen Entscheidung der vorliegenden Frage war noch nöthig zu wissen, welche Producte durch Einwirkung des Natriums auf Kohlensäureäther gebildet werden. Die Einwirkung ist bei der gewöhnlichen Temperatur sehr unbedeutend; beim Erwärmen aber entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, und es bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche aus Aetherkali und kohlensaurem Kali besteht. Das Natrium entzieht also der Kohlensäure die Hälfte Sauerstoff; es entsteht Kali, welches mit dem Aether verbunden bleibt, während Kohlenoxyd entweicht.

Wir erklären nun nach den vorliegenden Thatsachen die Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium auf folgende Weise: *einem* Atom Kleesäure von 1 At. Kleeäther wird durch $\frac{1}{2}$ At. Natrium $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff entzogen; oder, was dasselbe ist: auf 2 At. Kleeäther wirkt 1 At. Natrium ein und entzieht den 2 At. Kleesäure 1 At. Sauerstoff. Dadurch entstehen 2 At. Kohlensäureäther, 1 At. Natron und eine Verbindung, bestehend aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff. Diese Verbindung wollen wir Kohlensuboxyd nennen.

2 At. Kleeäther	$C_{12}H_{20}O_8$
1 - Natrium	Na
	$C_{12}H_{20}O_8Na$

geben:

2 At. Kohlensäureäther	$C_{10}H_{20}O_6$
1 - Natron	O Na
1 - Kohlensuboxyd	C_2 O
	$C_{12}H_{20}O_8Na$.

Der gebildete Kohlensäureäther wird aber durch einen andern Theil Natrium theilweise weiter zersetzt, und zerfällt auf die angegebene Art in Kohlenoxyd und Aethernatron. Das Natron, welches entsteht, bleibt zum Theil mit dem Kohlensuboxyd verbunden, zum Theil zersetzt es einen andern Theil Kleeäther und bildet kleesaures Natron und Aethernatron.

Kommt nun die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung, so zerfällt das Aethernatron in Weingeist und Natronhydrat. Die Verbindung des Kohlensuboxyds mit Natron verbindet sich ebenfalls mit den Bestandtheilen des Wassers und bildet ameisensaures und nigrinsaures Natron. Wahrscheinlich ist, dass bei der ersten Einwirkung des Natriums eine mit dem Kohlensuboxyd (C_2O) polymere Verbindung entsteht. Wird angenommen, 14 At. Kohlensuboxyd wären verbunden mit 8 At. Natron, oder es wirkten bei der Auflösung in Wasser 8 At. Natron auf dasselbe ein, so findet folgende Zersetzung statt:

14 At. Kohlensuboxyd	C_{28}	O_{14}
14 – Wasser		$H_{28}O_{14}$
8 – Natron		$\dot{Na}_8$
	$C_{28}H_{28}O_{28}\dot{Na}_8$	

bilden:

1 At. nigrinsaures Natron	$C_{14}H_{14}O_7$	$\dot{Na}$
7 – ameisensaures Natron	$C_{14}H_{14}O_{21}$	$\dot{Na}_7$
	$C_{28}H_{28}O_{28}\dot{Na}_8$.	

Auf 14 At. Kleeäther wirken 7 At. Natrium ein und bilden 14 At. Kohlensäureäther, 7 At. Kohlensuboxyd und 7 At. Natron.

14 At. Kleeäther	$C_{84}H_{140}O_{56}$	
7 – Natrium		Na_7
	$C_{84}H_{140}O_{56}Na_7$	

bilden:

14 At. Kohlensäureäther	$C_{70}H_{140}O_{42}$	
7 – Kohlensuboxyd	C_{14}	O_7
7 – Natron		O_7 Na_7
	$C_{84}H_{140}O_{56}Na_7$.	

Mit 7 At. Kohlensuboxyd bleiben 4 At. Natron verbunden, und 3 At. Natron zersetzen $1\frac{1}{2}$ At. Kleeäther, wodurch $1\frac{1}{2}$ At. kleesaures Natron und $1\frac{1}{2}$ At. Aethernatron gebildet werden

(vielleicht entstehen auch 3 At. kleesaures Natron, mit dem der Aether verbunden bleibt). Die erste Einwirkung des Natriums besteht daher ebenfalls in einer Reduction der Kleesäure. Wie nun mit diesen Untersuchungen die Ideen der Wasserstoffsäuren und der Typen zu vereinigen sind, mögen die Anhänger derselben erklären.

In einer folgenden Abhandlung gedenken wir die Producte zu beschreiben, welche durch Einwirkung des Kaliums auf die Verbindungen des Aethyloxyds mit den Fettsäuren gebildet werden.

LVII.

Ueber die aus dem Stearopten des Pfeffermünzöles entstehenden Verbindungen.

Von

ROBERT KANE.

(The Lond. and Edinb. Phil. Mag. May 1840. p. 418.)

In meiner Abhandlung über die Constitution der ätherischen Oele*) machte ich die Bemerkung, dass die Zusammensetzung des Pfeffermünzöles, wie sie durch meine Analysen bestimmt worden ist, der von Blanchet und Sell angegebenen Zusammensetzung der festen krystallinischen Substanz sich nähere, die sich oft in demselben bildet. Zugleich aber äusserte ich, dass wegen des völligen Mangels an Uebereinstimmung zwischen Blanchet's Resultaten, kein Vertrauen in dieselben gesetzt werden könnte. Die von mir für das Pfeffermünzöl angenommene Formel ist $C_{21} H_{20} O_2$, und um eine genauere Vergleichung vornehmen zu können, will ich zwei von den Analysen beifügen, durch welche diese Formel festgestellt wurde:

	Versuch I.	Versuch II.		Theorie.	
Kohlenstoff	78,06	77,81	C_{21}	128,9	78,14
Wasserstoff	12,32	12,11	H_{20}	20,0	12,12
Sauerstoff	9,62	10,08	O_2	16,0	9,74
	100,00	100,00		164,9	100,00.

*) D. J. Bd. 13. S. 155.

Die zwei Analysen des Stearoptens von Sell und Blanchet gaben folgende Resultate:

	Versuch. I.	Versuch. II.		Theorie.	
Kohlenstoff	79,63	77,27	C_{10}	61,40	77,28
Wasserstoff	11,25	12,96	H_{10}	10,00	12,59
Sauerstoff	9,12	9,77	O	8,00	10,12
				79,40	100,00.

Der völlige Mangel an Uebereinstimmung zwischen diesen Resultaten, verbunden mit der Thatsache, dass Blanchet und Sell bei der Analyse des flüssigen Pfeffermünzöles ganz von einander und von der wirklichen Zusammensetzung abweichende Resultate erhalten hatten, beweist, dass Blanchet's und Sell's Angaben bei ferneren Untersuchungen nicht als Maassstab dienen können.

Walter hat kürzlich eine Abhandlung über das krystallisirte Pfeffermünzöl (Stearopten) herausgegeben, in der er Blanchet's Formel bei seinen sehr interessanten Untersuchungen zum Grunde gelegt hat, und der Meinung ist, dass ihre Richtigkeit durch seine eigenen Analysen bestätigt worden sei. Diess würde ich indessen nicht beachten, hätte mir Walter nicht dieselbe Bemerkung auch in Absicht auf mich gemacht und behauptet, dass meine Formel für das flüssige Oel der von Blanchet für das Stearopten sehr nahe käme, so wie ziemlich unverhohlen zu verstehen gegeben, obgleich er das flüssige Oel nicht analysirt hat, was er doch so leicht hätte thun können, dass Blanchet's Formel die richtige, und dass die meinige, in sofern sie davon abweiche, wahrscheinlich unrichtig sei. Er äussert sich folgendermaassen: Wenn das flüssige Pfeffermünzöl dieselbe Zusammensetzung hat wie das feste, was nach Robert Kane's Bemerkungen sehr wahrscheinlich ist, welcher jedoch, obgleich das von ihm gefundene Zahlenverhältniss dasselbe ist, veranlasst wurde, eine von der meinigen abweichende Formel anzunehmen, welche weder aus der Dichtigkeit des Dampfes, noch aus einer Verbindung abgeleitet ist, in welche das Pfeffermünzöl eingeht u. s. w. Ich werde zeigen, dass Walter seinen eigenen Analysen nicht Gerechtigkeit widerfahren liess; denn hätte er sie richtig gewürdigt, so würde er gefunden haben, dass Blanchet's Formel ungenau ist, und

dass das Stearopten genau die von mir für das Oel aufgefundene Zusammensetzung besitzt.

Bei einer organischen Analyse äussern die Quellen des Irrthums in entgegengesetzter Richtung ihren Einfluss auf den Kohlenstoff und den Wasserstoff. Es kann nicht mehr Kohlenstoff erhalten werden, als in der Substanz vorkommt, und wegen der Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff verbrennt, wird niemals weniger Wasser erhalten. In der Praxis gelingt die völlige Verbrennung des Kohlenstoffes selten, und fast in allen Fällen erhält man wegen der hygrometrischen Natur der Materialien mehr Wasser als man sollte. Leitet man daher eine Formel aus einer Reihe von Analysen ab, so kommt immer die höchste Zahl für den Kohlenstoff und die niedrigste für den Wasserstoff der Wahrheit am nächsten, und auf sie muss die Formel gegründet werden. Es mag Fälle geben, wo Wasser verloren geht; aber diess muss entweder von einem Fehler beim Wägen, oder von der schlechten Leitung der Analyse herkommen. Indem ich von diesen Principien ausgehe, will ich nunmehr Walter's numerische Resultate betrachten.

Bei sechs Analysen des festen Oeles erhielt er als höchste Zahl für den Kohlenstoff 77,68 und das Mittel von fünf Resultaten war 77,36. Die niedrigste Zahl für den Wasserstoff war 12,52 und das Mittel von vier Analysen war 12,66. Walter's Analysen und die Theorie geben daher folgende Zahlen:

	Versuch I.	Versuch II.		Theorie.
Kohlenstoff	77,68	77,36	C_{20}	77,27
Wasserstoff	12,52	12,66	H_{20}	12,62
Sauerstoff	9,80	9,98	O	10,11
	100,00	100,00		100,00.

Es ist auch ganz einleuchtend, dass die Resultate von Walter's Analysen nicht als sehr richtig betrachtet werden können, wenn wir finden, dass bei seinen sechs Analysen die Kohlensäure in einem Falle und das Wasser in zwei Fällen verloren gingen, wahrscheinlich wegen zu schnellen und unvollkommenen Verbrennens. Walter's Formel wird daher durch seine eigenen Analysen widerlegt, welche zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff geben. Sie stimmen aber

sehr gut mit der von mir aufgestellten Formel überein, wenn wir zugeben, dass seine Analysen ganz ausgezeichnet sind.

Das specifische Gewicht des Dampfes des Stearoptens bietet kein Mittel dar, um zwischen den Formeln unterscheiden zu können. $C_{20} H_{20} O_2$ giebt 5,455 und $C_{21} H_{20} O_2$ giebt 5,666. Er erhielt 5,62. Zwar ist die durch Versuche ermittelte Dichtigkeit immer etwas höher als die durch Rechnung gefundene, andrerseits aber findet bei diesen Oelen fast allgemein eine Spur von Zersetzung statt, wodurch die durch Versuche gefundene Dichtigkeit zu niedrig wird. Daher stimmt die gefundene Dichtigkeit eben so gut mit der einen als mit der andern Formel überein.

Walter hat den Kohlenwasserstoff, welcher durch die Wirkung von trockner Phosphorsäure auf das Stearopten erzeugt wird, Menthen genannt. Diesem Körper giebt er die Formel $C_{20} H_{18}$. Folgendes sind seine Resultate:

	I.	II.	III.	Theorie.
Kohlenstoff	87,74	87,53	87,59	87,18
Wasserstoff	12,99	12,85	12,71	12,82
	100,73	100,38	100,30	100,00.

In allen Fällen erhielt Walter einen Gewichtsüberschuss, wobei der Fehler im Wasserstoffe liegen muss, und in allen Fällen kommt der durch diesen Fehler höher angenommene Wasserstoff blos dem von seiner Formel geforderten Wasserstoffe gleich. In allen Fällen erhielt er auch zu viel Kohlenstoff, und zwar bei einer Substanz, deren vollkommene Verbrennung selbst für einen mit der organischen Analyse Vertrauten sehr grosse Schwierigkeiten hat. Seine Formel kann nicht richtig sein, aber die Formel $C_{21} H_{18}$ giebt folgende Zahlen:

C_{21} =	128,9	87,76
H_{18} =	18,0	12,24
	146,9	100,00

welche ganz mit den Analysen übereinstimmen.

Die Dichtigkeit des Menthendampfes fand Walter =4,95. Die Formel $C_{20} H_{18}$ giebt 4,835. Die Formel $C_{21} H_{18}$ giebt 5,046. Der Unterschied ist auch hier so unbedeutend, dass in keiner Hinsicht ein Gewicht darauf gelegt werden kann.

Da die durch die Wirkung der Schwefelsäure erhaltenen Resultate nicht bestimmt sind, so braucht blos erwähnt zu wer-

den, dass die für den schwefeldadylsauren Kalk von mir angegebene Formel SO_3. $CaO + C_{20}H_{16}$ und nicht die Formel war, welche Walter mir beimisst.

Die von Walter bei der Reaction des Phosphorchlorides auf das Stearopten erhaltene Substanz ist von grosser Wichtigkeit, da sie einigermaassen den Beweis liefert, in wie weit dieses ätherische Oel die Wirkung eines Alkohols hat. Die Reaction scheint sehr complicirt zu sein, und daher können wir blos von der Analyse eine Erläuterung erwarten. Nimmt man den höchsten Kohlenstoff und den niedrigsten Wasserstoff an, so sind Walter's Resultate folgende:

	Beste Analyse.	Mittel von sechs Analysen.
Kohlenstoff	70,55	70,01
Wasserstoff	9,89	10,31

Das Chlor gab bei einer einmaligen Bestimmung die Zahl 20,87.

Das Natürlichste ist, anzunehmen, dass, wie beim Alkohol oder Aceton, Wasser ausgetrieben und zersetzt wird, indem sich eine Art von Salzäther bildet. Daher sollte die Formel sein $C_{20}H_{19}Cl$ oder $C_{21}H_{19}Cl$. Die Zahlen sind folgende:

C_{20}	69,26	C_{21}	70,32
H_{19}	10,72	H_{19}	10,36
Cl	20,02	Cl	19,31
	100,00		100,00.

Hier ist für die C_{20} von Blanchet wieder zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff vorhanden, aber für die C_{21}, wie nach meiner Ansicht, kommen die Zahlen der Wahrheit näher. Walter äussert, dass der Wasserstoff statt 19 Atome 18 betragen könnte, und dann geben die Formeln

C_{20}	69,6	C_{21}	70,71
H_{18}	10,3	H_{18}	9,87
Cl	20,1	Cl	19,42
	100,0		100,00.

Auf diese Weise haben wir bei Blanchet's Annahme immer noch zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff in der Formel. Bei der Annahme von C_{21} kommt die Formel der Wahrheit näher. Auf alle Fälle ist die von Walter aufge-

stellte dritte Formel $C_{20} H_{17} Cl$ ganz unnöthig. Ich betrachte diesen Körper als Chlormenthen.

Obgleich wir ähnliche Beispiele bei den Producten finden würden, die sich bei der Reaction des Chlors auf das Stearopten bilden, so will ich mich doch auf ihre Untersuchung nicht einlassen, da aus den analytischen Resultaten, so wie aus andern Umständen erhellt, dass die letzten und bestimmten Producte dieser Reaction noch nicht erhalten worden sind. Bei Walter's Formeln kommen halbe Aequivalente von Chlor und Wasserstoff vor, woraus sich ergiebt, dass die analysirten Substanzen noch nicht bestimmt charakterisirt waren.

Der eigenthümliche saure Körper, welcher sich bei Behandlung des Oeles mit Salpetersäure bildet, entsteht durch so complicirte Zersetzungen, dass bis zur genauen Bestimmung seines Atomgewichtes und seiner Zusammensetzung durch die Analyse seiner Salze, es ganz nutzlos ist über ihn in Bezug auf gegenwärtige Untersuchung zu sprechen. Aber hier, wie in den andern Fällen, hat Walter zu viel Kohlenstoff erhalten, obwohl nicht zu wenig Wasserstoff, und die grössere Menge von Kohlenstoff, welche meine Zahl giebt, bringt seine analytischen Resultate mehr mit der Theorie in Uebereinstimmung. Ich wünsche jedoch nicht, dass man glaube, ich wende die Formel $C_{31} H_{30} O_2$ zur Erklärung des Ursprunges dieses Körpers an, der in der That, wie ich glaube, zu einer ganz verschiedenen Reihe gehört.

Beim Schlusse muss ich noch bemerken, dass ich im Allgemeinen die Genauigkeit von Walter's Resultaten sehr bewundere, so wie die bei dieser und andern schwierigen Untersuchungen bewiesene Geschicklichkeit, durch die er sich so sehr ausgezeichnet hat. Es gereicht in der That sehr zu seiner Ehre, dass seine Analysen so gut waren, obgleich er sich durch Blanchet's Autorität hat bestechen lassen, von einer unsichern Basis bei seinen Untersuchungen auszugehn, und ich habe diese Bemerkungen nicht niedergeschrieben, um Walter's Verdienst zu verringern, welches Niemand mehr anerkennen kann, sondern zu zeigen, dass alle Untersuchungen Walter's nur meine früheren Resultate bestätigt und dass sie völlig bewiesen haben, dass das flüssige und feste Pfeffermünzöl dieselbe Zusammensetzung besitzen, und dass, obwohl meine Formel durch

die angewandten andern Verfahrungsarten nicht bestätigt wurde, sie doch durch Walter ohne sein Wissen bestätigt worden ist, und dass die Formel $C_{21} H_{20} O_3$ allein seinen interessanten Resultaten entspricht.

LVIII.

Ausmittelung des Stärkegehalts der Kartoffeln.

Von

Dr. LUEDERSDORFF.

Die Bestimmung der Stärke in stärkehaltigen Vegetabilien gehört zu den grösseren Schwierigkeiten, wenn von absoluter Genauigkeit die Rede ist. Die mechanische Trennung giebt die unsichersten Resultate; denn da die Stärkekörnchen von der Pflanzenfaser eingeschlossen sind, so können sie von dieser nur durch vollständiges Zerreissen derselben getrennt werden. Ein solches Zerreissen hat nun seine grossen Schwierigkeiten, nicht aber weil es nicht möglich wäre eine vegetabilische Substanz innig zu zermalmen, sondern weil es nicht möglich ist das Zermalmen nur bis auf die Pflanzenfaser zu erstrecken, ohne gleichzeitig auch die Stärkekörnchen zu treffen. Die hierbei anzuwendenden Manipulationen beschränken sich entweder auf ein Zerreiben auf dem *Reibeisen*, oder auf ein Zerreiben im *Mörser*. Bei der ersteren Operation kann man versichert sein, wie fein auch das Reibeisen sein mag, dass die Faser *nicht* vollständig zerrissen, die Stärke also nicht absolut blossgelegt wird. Bei der zweiten Operation kann man eben so versichert sein, dass zwar die Faser gänzlich zerrissen, aber auch die Stärkekörnchen zum Theil zermalmt sind. Im ersten Falle entgeht also ein Theil der Stärke der Gewichtsbestimmung dadurch, dass sie nicht gänzlich ausgeschieden ist; im zweiten Falle aber dadurch, dass ein Antheil derselben zermalmt und das lösliche innere Amidin vom Wasser aufgenommen wird, wogegen die sehr feinen Trümmer des Pflanzenskelets der beim Abschlemmen niederfallenden Stärke folgen und sehr schwer von derselben zu sondern sind.

Die Trennung auf *chemischem* Wege ist ebenfalls unzuverlässig. Nur zwei Agentien stehen hier zu Gebote; es ist

die *Schwefelsäure* und die *Diastase*. Durch beide wird die Stärke als Dextrin oder Zucker, oder durch die Differenz bestimmbar; allein beide können auch auf die Faser wirken. Von der Schwefelsäure ist diess erwiesen, von der Diastase ist es möglich, wofern eine sogenannte *stärkeartige* Faser das Skelet bildet.

Gleichwohl habe ich mich des letzteren Reagens, also der Diastase, bedient, um für *technische* Zwecke eine anderweitige Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln zu verificiren. Denn wenn auch die Diastase auf den Faserstoff der Kartoffeln wirken sollte, so würde diese Wirkung doch nur sehr langsam erfolgen, sie dürfte also gleich Null zu setzen sein, wenn man der Einwirkung der Diastase nur so viel Zeit lässt, um die Stärke in *Dextringummi* zu verwandeln.

Eine leichte Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln ist für die Technik von jeher eine sehr wünschenswerthe Sache gewesen; denn gerade die Stärke ist es, welche den Kartoffeln in allen Beziehungen ihren Werth giebt. Nun aber gehört, wie wir gesehen haben, eine directe Ausscheidung der Stärke, Behufs ihrer Bestimmung, nicht allein zu den unerlässlichsten Mitteln, sie gehört vielmehr auch zu den umständlichsten Operationen, wenn Zeit und Gelegenheit, wie diess im technischen und mercantilischen Verkehr meistentheils der Fall ist, dazu fehlen. Dieselbe Beschwerlichkeit tritt sogar der blossen Bestimmung der trocknen Substanz und vielleicht in noch höherem Grade entgegen, selbst wenn man sich mit der Ausmittelung dieser begnügen und von hier aus auf den Stärkegehalt schliessen oder denselben berechnen wollte.

Aus diesen Ursachen wird denn eine anderweitige Ausmittelung jedenfalls nothwendig; für diese aber scheint nichts passender als die Bestimmung des *specifischen Gewichts*, indem sich aus diesem der Stärkegehalt, wenn auch nicht mit analytischer, doch für die Gewerbe hinreichender Genauigkeit muss berechnen lassen.

Bereits im XII. B. S. 190 dieses Journals ist von Berg diess Princip auf die Ermittelung des Stärkegehalts der Kartoffeln in Anwendung gebracht worden; allein das specifische Gewicht der Kartoffeln entsteht nicht so einfach, wie Herr Berg es annimmt, aus den specifischen Gewichten der Haupt-

bestandtheile derselben, nämlich des Wassers und der Stärke, sondern auch die übrigen Bestandtheile concurriren mit ihren specifischen Gewichten wesentlich hierbei. Von diesen ist es namentlich die in dem Saft oder dem Wasser enthaltene atmosphärische Luft, welche das specifische Gewicht der Kartoffeln auf eine Weise ändert, dass ein aus obigen Principien abgeleiteter Calcül ganz unanwendbar wird.

Schon Herr Berg war zur Annahme verschiedener *praktischer* Coefficienten genöthigt; ich erhielt indessen mit Hülfe derselben stets Resultate, welche sich dem wirklichen Stärkegehalte immer nur sehr entfernt näherten und denselben jedesmal *viel zu hoch* angaben.

Ich unterzog deshalb eine Anzahl Kartoffeln verschiedener Arten, welche also auch eine grössere Verschiedenheit in ihrem specifischen Gewicht zeigten, einer nähern Untersuchung und bediente mich hierbei zur Ermittelung des Stärkegehalts der *Diastase*. Die Kartoffeln wurden zu diesem Zweck nach Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichts einzeln gekocht, wobei, ohne dass sie aufplatzten, eine Gewichtszunahme von 0,6 bis 0,7 p.C. stattfand. Sie wurden darauf von den Schalen befreit, welche, in warmem destillirtem Wasser ausgewaschen, nach dem Trocknen bei 80° nicht mehr betrugen als 0,045 bis 0,055 p.C., wobei ich indess erwähnen muss, dass das Gewicht der in Untersuchung genommenen Kartoffeln zwischen 3½ bis 4 Loth betrug. Das Mark der entschälten Kartoffeln wurde hierauf in einer erwärmten Reibschale sorgfältig zerkleinert und mit dem, von dem Auswaschen der Schalen herrührenden warmen Wasser verdünnt, darauf aber bei 54° R. mit einer vom Pflanzeneiweiss möglichst befreiten Auflösung von Diastase nach und nach so lange versetzt, bis durch Jod keine Spur von unzersetzter Stärke mehr zu entdecken war. Gewöhnlich war die Zersetzung nach einer Viertelstunde beendigt, was sich im letzten Stadium derselben leicht erkennen lässt, wenn man einen Tropfen der Kartoffelmasse auf einer Glasscheibe mit Jodtinctur in Berührung bringt und die Masse darauf durch eine Loupe betrachtet. Man sieht hier sehr deutlich jedes einzelne aufgequollene Stärkekörnchen und erkennt genau den Grad seiner Zersetzung an dem Tone der Farbe.

Die zersetzte Kartoffelmasse, welche durch die sehr volu-

minösen Trümmer des Pflanzenskelets immer etwas dicklich bleibt, obschon die Diastase sehr verdünnend wirkt, wurde jetzt mit noch mehr Wasser versetzt und darauf, bei möglichster Warmerhaltung, filtrirt. Die Filtration erfolgt nicht schnell, gleichwohl geht sie gut von statten, so dass nach Verlauf von 12 Stunden die Pflanzenfaser das Filter als ein dicker, körniger Brei anfüllt.

Nachdem dieser Rückstand während mehrerer Tage mit sehr vielem kalten Wasser ausgewaschen worden war, wog derselbe nach dem Trocknen bei sieben untersuchten Kartoffeln

A = 4,1 p. C.
B = 4,0 -
C = 3,9 -
D = 3,8 -
E = 3,7 -
F = 3,7 -
G = 3,5 -

Die Rückstände waren durchscheinend, hornartig, sehr hart, von bräunlich-grüner Farbe und sehr geringem Volumen; sie bestanden aus der Faser und dem Pflanzeneiweiss der Kartoffeln.

Die erhaltenen Flüssigkeiten, in denen das erzeugte Dextringummi mit den übrigen auflöslichen Bestandtheilen der Kartoffeln, also Gummi, Salz, Zucker u. s. w., so wie mit der hinzugefügten Diastase vereinigt waren, hatten einen würzeartigen, dabei nur schwachen Kartoffelgeruch. Zur Trockne gebracht, gaben sie eine dem Dextringummi aus reiner Stärke ganz ähnliche Masse, und ihre Gewichte betrugen, correspondirend mit der bei den Rückständen gebrauchten Reihefolge:

A = 27,8 p. C.
B = 26,0 -
C = 25,3 -
D = 25,06 -
E = 23,5 -
F = 23,3 -
G = 21,6 -

Diese Procente der auflöslichen Substanzen, zu denen der unauflöslichen Faser und des mit derselben coagulirten Eiweiss hinzugerechnet, geben den Gesammtgehalt der trocknen Substanz

in den Kartoffeln, wozu noch die geringe Menge der Schalen zu rechnen ist.

Sonach enthielten also die untersuchten Kartoffeln an trockner Substanz:

A = 31,95
B = 30,05
C = 29,25
D = 28,91
E = 27,25
F = 27,05
G = 25,15.

Zur Vergleichung dieses zusammengestellten Trockengehaltes mit dem direct gefundenen, wurde von jeder der in Untersuchung genommenen Arten ein zweites Exemplar in möglichst gleicher Grösse auf sein specifisches Gewicht bestimmt. Diess war gewöhnlich dem Gewicht der entsprechenden, zuerst untersuchten Kartoffel gleich, oder wich höchstens in der fünften Stelle ab. Nach diesem wurde jede Kartoffel in möglichst kleine Würfel geschnitten und anfangs langsam, zuletzt bei 80° R. getrocknet. Die Resultate waren folgende:

A = 31,1 p. C.
B = 29,8 -
C = 28,7 -
D = 28,6 -
E = 26,4 -
F = 26,2 -
G = 24,2 -

Die mangelnde Uebereinstimmung in beiden Trockengehalten und namentlich der Ueberschuss desjenigen, der durch Auflösen der Kartoffeln vermittelst Diastase gewonnen worden ist, hat, da eine Bindung von Wasser nicht stattfindet, jedenfalls seinen Grund in der Schwierigkeit des Trocknens der aufgelösten Stärke. Denn wenn auch die hinzugefügte Diastase etwas grössere Zahlen geben musste, so ist der Unterschied, wie gering er im Ganzen auch sein mag, doch zu bedeutend, als dass man ihn auf die hinzugekommene Diastase schieben könnte. Aus der genannten Ursache ist denn also das letzte aus der unmittelbaren Trocknung hervorgegangene Resultat als das richtigere anzunehmen.

Wie viel hiervon der Stärke und wie viel den andern festen Bestandtheilen der Kartoffeln zukomme, fand ich durch genaue Extraction der auflöslichen Bestandtheile und Abscheidung des Pflanzeneiweiss bei drei parallelen Versuchen mit den Kartoffelsorten A, B und C in folgenden Zahlen:

An Gummi, Salzen, Zucker, Extractivstoff u. s. w. enthielt

A = 3,03 p. C.
B = 3,34 -
C = 3,72 -

An coagulirtem Eiweiss enthielt

A = 0,86
B = 0,74
C = 0,55.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass diejenigen Kartoffeln, welche eine grössere Menge fester Bestandtheile überhaupt enthalten, unter diesen eine geringere Menge auflöslicher Substanzen besitzen, als solche Kartoffeln, deren Gehalt an trockner Masse überhaupt geringer ist. Der relative *Eiweissgehalt* steht indess wieder mit der Quantität der trocknen Masse in *geradem* Verhältniss. Als Mittelzahl für die auflöslichen Bestandtheile ergiebt sich an diesen 3,36 p.C., für Eiweiss aber 0,71.

Nach diesen Ergebnissen berechnet sich also der Stärkegehalt der untersuchten Kartoffeln folgendermaassen:

A = 27,0
B = 25,7
C = 24,6
D = 24,5
E = 22,3
F = 22,1
G = 20,1.

Die Arten der genannten Kartoffeln waren folgende: A waren rothe Kartoffeln, und zwar mit blassrother Schale; B rothe mit dunklerer Schale; C blaue mit blauer Schale und weissem Fleisch. D, E, F, G sämmtlich weisse, und G namentlich eine sogenannte Nieren-Kartoffel. Die specifischen Gewichte betrugen bei

A = 1,123
B = 1,119
C = 1,114

D = 1,110
E = 1,108
F = 1,106
G = 1,102.

Aus diesen specifischen Gewichten und den gefundenen Procentgehalten an trockner Substanz oder den entsprechenden Stärkegehalten, lässt sich nun durch einen empirischen Calcül für jeden Fall eine Zahl finden, welche als Multiplicator der specifischen Gewichte den jedesmaligen Procentgehalt an trockner Substanz überhaupt, oder den Procentgehalt der Stärke angiebt. Für letztere würden, wenn $x = \frac{s}{p}$ ist, die Zahlen folgende sein:

bei $A = \frac{27}{1,123} = 24,2$
B = 22,9
C = 22,0
D = 22,0
E = 20,1
F = 19,9
G = 18,2.

Werden diese Factoren aus ihren Decimalen, oder wenn diese zu klein sind, durch Hinweglassung derselben zu Ganzen ergänzt, so reduciren sie sich auf 5, ohne dass die Genauigkeit merklich darunter leidet, und jeder Factor gilt nun, wie hieraus hervorgeht, für eine *gewisse Reihe* specifischer Gewichte.

Ich habe hierauf die untenstehende Tabelle gegründet, welche in ihren fünf Columnen die Ganzen aller der specifischen Gewichte enthält, die, mit dem darüberstehenden Factor multiplicirt, den Stärkegehalt der auf ihr specifisches Gewicht geprüften Kartoffel angiebt.

24	23	22	20	18
1,129	1,119	1,114	1,109	1,104
1,120	1,115	1,110	1,105	1,083.

Wollte man nun die trockne Substanz der Kartoffeln überhaupt berechnen, so würden die, hinsichtlich der Decimalen, auf gleiche Weise behandelten Factoren für die entsprechenden specifischen Gewichte folgende sein: 28 — 27 — 26 — 24 — 22. Ob noch ein sechster Factor erforderlich wird, weiss ich nicht, wenigstens ist mir bis jetzt keine Kartoffel vorge-

kommen, welche ein geringeres spec. Gew. gehab als 1,083; doch muss ich bevorworten, dass sämmtliche suche in diesem Frühjahr, also mit alten Kartoffeln angestellt worden sind, dass aber auch die diessjährigen, namentlich die frühen Nierenkartoffeln, ein spec. Gew. über 1,09 haben. Ein grösseres spec. Gew. als 1,129 dürfte noch weniger vorkommen.

Sehr leicht lässt sich also auf diese Weise der Stärkegehalt der Kartoffeln finden, denn wenn die vorgedachte Berechnung den Gehalt auch nicht mit absoluter Genauigkeit angiebt, so beträgt der Unterschied doch nie 1 p.C. Um hierüber noch sicherer zu sein, habe ich die berechneten Procentgehalte an trockner Masse überhaupt, bei noch mehreren Kartoffeln durch wirkliche Trocknung bestimmt und dabei gleichzeitig die erfahrungsmässige Thatsache, nach welcher Kartoffeln von einer und derselben Art, aber verschiedener Grösse, von verschiedenem Stärkegehalt sein sollen, bestätigt gefunden.

So sollte eine rothe Kartoffel von 1768 Gr. und 1,122 spec. Gew. nach der Berechnung einen Trockengehalt zeigen von 31,3 p.C.; sie gab aber nach wirklichem Trocknen nur 31,0. Eine Kartoffel derselben Art von 551 Gr. und 1,123 spec. Gew. sollte an trockner Masse enthalten 31,4, sie hatte aber nur 31,09. Eine dritte Kartoffel derselben Art von 198,5 Gr. und 1,108 spec. Gew. sollte an trockner Masse enthalten 26,5; sie enthielt 26,4.

Wie nahe die berechneten Procentgehalte den wirklichen liegen, ergiebt sich aus diesen Beispielen. Eben so deutlich tritt aber auch die Verschiedenheit der Trockengehalte verschieden grosser Kartoffeln einer und derselben Art hervor. Es enthalten demnach Kartoffeln über 7 Loth weniger trockne Substanz als Kartoffeln zwischen 2 und 3 Loth, noch weniger aber solche, deren Gewicht unter einem Loth bleibt, und hier beträgt der Unterschied beinahe 5 p.C. In gleicher Weise verhalten sich die sogenannten pockigen Kartoffeln gegen gesunde; doch ist der Unterschied des Trockengehalts beider nicht so gross als zwischen mittleren und ganz kleinen Kartoffeln.

Zum Schlusse will ich noch die Ergebnisse zweier auf ihren Trockengehalt untersuchter Kartoffeln erwähnen, von denen die erste eine vielgepriesene neuere Art, die andere aber eine Kartoffel diessjähriger Ernte war. Die erstere war eine Ro-

han'sche Kartoffel von 10½ Loth, auf Höhenboden gewachsen, die andere eine Nierenkartoffel von 3 Loth, gleichfalls von der Höhe. Die Rohan'sche Kartoffel besass ein spec. Gew. von 1,083, sie sollte also nach der Berechnung an trockner Substanz enthalten 23,8 p. C. Sie enthielt nach wirklicher Trocknung 23,8. Das spec. Gew. der Nierenkartoffel betrug 1,097, ihr Trockengehalt sollte also sein 24,1, er war aber 24,9. Diese Kartoffel giebt also von allen vorstehend untersuchten den grössten Unterschied zwischen dem berechneten und dem wirklichen Trockengehalt, doch beträgt derselbe noch immer kein volles p. C.

LIX.

Ueber das Anilin, ein neues Zersetzungsproduct des Indigo.

Von

J. FRITSCHE.

(*Bull. scient. de Petersb. VII. No. 12.*)

Wenn man in eine heisse, höchst concentrirte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron gepulverten Indigo einträgt, so wird die blaue Farbe desselben augenblicklich zerstört und man erhält eine Salzmasse von braunrother Farbe; diese enthält nun eine eigenthümliche Säure, mit dem Kali verbunden, deren Untersuchung ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalte, während ich hier nur einen Körper beschreiben will, der ein weiteres Zersetzungsproduct dieser Säure zu sein scheint. Erhitzt man nämlich jene braune Salzmasse, bei deren Bildung keine flüchtigen Producte sich entwickeln, in einer Retorte noch weiter, so erhält man unter starkem Aufblähen der Masse bald einen flüchtigen Körper, der sich im Halse der Retorte zu einem ölartigen Körper verdichtet und zugleich mit ammoniakhaltigem Wasser überdestillirt. Diese ölartige Flüssigkeit besitzt eine braune Farbe, giebt aber beim Umdestilliren, wobei ein brauner harziger Körper zurückbleibt, ein farbloses Product, dessen Menge 18 — 20% vom angewandten Indigo beträgt und welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht; ich bezeichne es mit dem Namen *Anilin*.

Das *Anilin* ist eine Basis, welche mit den Säuren leicht

und schön krystallisirende Salze liefert; es zeichnet sich dadurch aus, dass es keinen Sauerstoff enthält. In seinem reinsten Zustande bildet das Anilin eine farblose Flüssigkeit von 1,028 spec. Gew., welche das Licht stark bricht und einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch hat; in Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar. Dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt, nimmt das *Anilin* bald eine gelbe Farbe an, welche mit der Zeit in eine braune übergeht, wobei derselbe harzige Körper gebildet wird, durch welchen man es bei der Darstellung verunreinigt erhält; man muss es daher vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahren und auch bei der Destillation ihre Einwirkung durch rasches Destilliren zu vermindern suchen. Das *Anilin* kann ein wenig Wasser auflösen, von dem man es durch Destillation befreien kann, wenn man, nachdem ungefähr ein Drittel übergegangen ist, die Vorlage durch eine neue ersetzt, in welche nun wasserfreies *Anilin* überdestillirt. Es siedet bei + 228° C.

Das *Anilin* löst bei der Siedehitze Schwefel in grosser Menge auf und setzt denselben beim Erkalten wieder in Krystallen ab. Jod wird davon in grosser Menge unter starker Wärmeentwickelung aufgelöst und diese Auflösung erstarrt zu einer krystallinischen Salzmasse, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Salpetersäure verwandelt das *Anilin* unter gewissen Umständen in einen blauen oder grünen Körper, welcher jedoch kein Indigo zu sein scheint; ich erhielt diesen farbigen Körper bis jetzt nur vorübergehend und in kleiner Menge, weil er von der Salpetersäure bald weitere Zersetzungen erleidet, und es ist mir noch nicht gelungen, seine Bildung stets willkührlich hervorzurufen. Chromsäure bringt in den Auflösungen der Anilinsalze einen Niederschlag hervor, welcher ebenfalls bald eine dunkelgrüne, bald eine schwarzblaue Farbe besitzt, und die Chromsäure ist, da dieser Niederschlag jederzeit und sogar in ziemlich verdünnten Auflösungen erscheint, ein gutes Reagens für das *Anilin*; der Niederschlag hinterlässt jedoch, selbst aus sauren Auflösungen erhalten, nach dem Verbrennen eine bedeutende Menge Chromoxyd. Uebermangansaures Kali und Anilinsalze zersetzen sich gegenseitig unter Abscheidung eines braunen Manganoxyds; alle diese angeführten

Zersetzungen habe ich aber noch nicht genauer studiren können und werde daher erst in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Die Analyse des *Anilins* gab mir folgende Resultate:

I. 0,541 Gr. Anilin gaben 1,531 $\dot{C}$ und 0,367 $\dot{H}$.

II. 0,333 Gr. Anilin gaben 0,940 Kohlensäure und 0,228 Wasser.

III. 0,466 Gr. Anilin gaben 1,320 Kohlensäure und 0,314 Wasser.

Zur Analyse I. wurde *Anilin* verwendet, welches durch blosse Destillation gereinigt worden war; zu II. war dasselbe über Natrium destillirt, und zu III. war das Anilin aus dem salpetersauren Salze durch Kali ausgeschieden und dann ebenfalls über Natrium destillirt worden.

Der Stickstoff wurde seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung von Kupferoxyd in einem Strome von reiner Kohlensäure gasförmig bestimmt, und es gaben

I. 0,285 Gr. Anilin 33 CCN.

II. 0,303 Gr. Anilin 35,8 CCN.

Es war dabei keine Spur von Stickstoffoxydgas gebildet worden.

Die gefundenen Zahlen entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,25	78,05	78,32
Wasserstoff	7,54	7,60	7,48
Stickstoff	14,68	14,98	
	100,47	100,63.	

Daraus ergiebt sich aber, im Einklange mit den gleich anzuführenden Untersuchungen des oxalsauren und chlorwasserstoffsauren Anilin die Formel $C_{12}N_2H_{14}$, deren berechnete Zahlen mit dem Mittel der gefundenen hinreichend übereinstimmen:

	Gef.	Ber.
Kohlenstoff	78,21	77,63
Wasserstoff	7,54	7,40
Stickstoff	14,83	14,97
	100,58	100,00.

Das Atomgew. des *Anilins* ist 1181,616.

Anilinsalze.

Das Anilin verbindet sich mit Sauerstoffsäuren unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atoms Wasser, mit den Wasserstoffsäuren hingegen bildet es wasserfreie Salze und verhält sich in dieser Beziehung dem Ammoniak analog, von welchem es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird. Ich habe bis jetzt krystallisirte Verbindungen desselben mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Chlorwasserstoffsäure dargestellt, welche ich später ausführlicher zu beschreiben gedenke, während ich jetzt nur die für die Kenntniss der Zusammensetzung des Anilins nöthigen Untersuchungen anführen will.

Oxalsaures Anilin. Man erhält es, wenn man weingeistige Lösungen von Anilin und Oxalsäure zusammenmischt, als ein weisses Pulver, welches man mit Weingeist auswäscht und dann in heissem Wasser löst, aus welchem es nach dem Erkalten in schönen, mehrere Linien langen Krystallen anschiesst. Bei der Analyse derselben erhielt ich:

I. von 0,395 Gr. 0,883 Kohlensäure und 0,204 Wasser,
II. von 0,364 — 0,810 — — 0,190 —

Es gaben ferner 0,360 Gr. oxalsaures Anilin 29 CCN bei 0° und 0,76 Met. B. St. Diess beträgt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	61,81	61,53
Wasserstoff	5,74	5,80
Stickstoff	10,21.	

Nach der Formel $C_{12} N_2 H_{14}$, $C_2 O_3 + H_2 O$ soll es aber enthalten:

Kohlenstoff	61,25
Wasserstoff	5,71
Stickstoff	10,14
Sauerstoff	22,90
	100,00

Zahlen, welche mit denen der Analyse so genau als möglich übereinstimmen. — Bei der Untersuchung dieses Salzes auf seinen Gehalt an Oxalsäure durch Fällen mit Chlorcalcium und Bestimmung der oxalsauren Kalkerde nach ihrer Verwandlung in reine Kalkerde, erhielt ich:

I. von 0,201 Gr. bei + 100° getrockneten Salzes 0,041 reine Kalkerde,

II. von 0,731 Gr. desselben Salzes 0,152 Gr. reine Kalkerde, welche in beiden Fällen beim Auflösen keine Spur von Kohlensäure zu erkennen gab. Diese Mengen entsprechen, die ersteren 25,87 p. C., die letzteren 26,10 p. C. Oxalsäure. Nach obiger Formel soll das Salz enthalten 67,64 Anilin, 25,92 Oxalsäure und 6,44 Wasser.

Chlorwasserstoffsaures Anilin. Man erhält es durch unmittelbares Zusammenbringen von Anilin mit Chlorwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des in Wasser leicht löslichen Salzes.

0,632 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,344 Wasser, welche 6,05 p. C. Wasserstoff entsprechen. Nach der Formel $C_{12} N_2 H_{14} + ClH$ soll es aber 6,09 Wasserstoff enthalten; es stimmen also Formel und Analyse überein.

Es gaben ferner 0,672 Gr. chlorwasserstoffsaures Anilin 0,741 Chlorsilber, welche 0,187 Gr. oder 27,97 Chlorwasserstoffsäure entsprechen; und auch dieses Resultat bestätigt also die Richtigkeit der Formel, nach welcher das Salz aus 72,19 Anilin und 27,81 Chlorwasserstoffsäure besteht.

Nachschrift, von Erdmann.

Die Metamorphosen des Indigo's unter dem Einflusse zersetzender Reagentien bieten ein so weites Feld für die Untersuchung dar, dass es nur erfreulich sein kann, dasselbe von mehreren Seiten her bearbeitet zu sehen. Dabei aber drängt sich der Wunsch auf, dass die Bearbeitung mit einer gewissen Planmässigkeit betrieben werden und dass man sich nicht darauf beschränken möchte, den Indigo einer zersetzenden Einwirkung zu unterwerfen und nun irgend eines der entstehenden Producte, das eben recht ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, herauszugreifen, um es zu verbrennen und eine Formel aus dem Resultate zu berechnen. Es ist freilich leichter, auf diese Weise die Wissenschaft mit einer Anzahl neuer Stoffe, Namen und Ziffern zu bereichern, als dieselbe durch die Erklärung einer complicirten Zersetzung, die Verfolgung des Zusammenhanges zwischen den Producten und die Nachweisung der Bedingun-

gen ihrer Entstehung einen Schritt weiter zu bringen; aber auch der kleinste Schritt dieser Art hat gewiss einen viel höheren Werth, als die Anhäufung isolirt stehender Thatsachen, deren blosse Auffindung bei dem gegenwärtigen Zustande der organischen Chemie noch ein ziemlich leicht zu erwerbendes Verdienst ist. Man braucht nur einige Dutzend Droguen von Aloë bis Zittwer mit Chlor oder Salpetersäure zu behandeln und es wird an neuen, bald krystallisirbaren, bald ölartigen Producten gewiss nicht fehlen. Was aber wird durch die Entdeckung solcher aus einem chaotischen Gemenge hervorgehenden Producte der Wissenschaft genützt werden? Man hat rohen Indigo mit Salpetersäure destillirt und einen neuen Körper erhalten; ob dieser aber aus dem Indigblau, aus dem Indigbraun, aus dem Indigleim oder aus dem Indigroth, oder endlich aus allen zugleich entstanden war, das liess man dahingestellt sein. Durch Behandlung von rohem Indigo mit Kali wird eine braune Masse erhalten, die bei der trocknen Destillation unter anderen Producten auch eine Verbindung liefert, welche man Anilin nennt. Aus welchem Bestandtheile des Indigo's entsteht dieselbe? Ist das Kali zu ihrer Entstehung wesentlich, oder kann sie aus der braunen Masse auch nach Entfernung des Kali's oder sogar ohne Mitwirkung von Kali aus dem Indigo erhalten werden? Diese und andere Fragen, welche sich aufdrängen müssen, bleiben unentschieden. Indessen lässt sich die letzte derselben mit ziemlicher Sicherheit beantworten. Höchst wahrscheinlich ist nämlich das Anilin kein anderer Körper, als das von Unverdorben bereits vor 14 Jahren beschriebene *Krystallin*, das man nach Unverdorben's Versuchen bei der trocknen Destillation des rohen Indigo's erhält und das, wie es scheint, nicht aus dem Indigblau, sondern einem der Nebenbestandtheile des rohen Indigo's entsteht. Unverdorben's Beschreibung des Krystallins ist nicht vollständig; indessen die Uebereinstimmung zwischen den von ihm angegebenen Eigenschaften des Krystallins und denen des Anilins ist jedenfalls so gross, dass Hr. Fritsche, wenn eine Verschiedenheit stattfindet, die Verpflichtung gehabt haben würde, dieselbe durch bestimmte Versuche nachzuweisen. Zur Vergleichung diene folgende Zusammenstellung:

Krystallin *).	*Anilin.*
Entstehung: Durch trockne Destillation des rohen Indigo's.	Entstehung: Durch trockne Destillation des mit Kali erhitzten rohen Indigo's.
Eigenschaften: Flüssiges, farbloses Alkali.	Eigenschaften: Flüssige, farblose Basis.
Mit Wasser leicht zu verflüchtigen.	Destillirt zugleich mit Wasser über.
Schwerer als Wasser.	Spec. Gew. 1,028.
In Wasser weniger löslich als Odorin, d. i. schwerlöslich.	In Wasser nur wenig löslich.
Es riecht stark und ähnlich dem frischen Honig.	Es besitzt einen starken aromatischen, aber unangenehmen Geruch.
Es verbindet sich mit Säuren und giebt mit ihnen krystallisirbare Salze.	Das Anilin giebt mit den Säuren leicht und schön krystallisirbare Salze.
An der Luft bildet es einen rothen, in Wasser mit gelber Farbe löslichen Körper.	Dem Einflusse der Luft ausgesetzt, nimmt es erst eine gelbe, dann eine braune Farbe an.

Es wäre sehr übel, wenn der unlöbliche Gebrauch, bei Anstellung von Untersuchungen auf die Arbeiten der Vorgänger gar keine Rücksicht zu nehmen, sich weiter als schon geschehen verbreiten sollte. Noch ist die Literatur der Chemie nicht so unübersehbar, dass nicht einige Kenntniss derselben von jedem Chemiker gefordert werden könnte.

LX.

Ueber einige scheereritähnliche Verbindungen.

Von

FORCHHAMMER.

(Aus der *Oversigt over det kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbeider; Aaret 1839.*)

Die Fichten in unseren sumpfigen Gegenden haben schon früher die Aufmerksamkeit der dänischen Gesellschaft der Wis-

*) S. Poggend. Ann. Bd. VIII. 398.

senschaften auf sich gezogen und sind Gegenstände einer Preisfrage gewesen, für deren Beantwortung Hr. Cand. Steenstrup den Preis gewann. Durch die Untersuchungen, welche dieser junge Naturforscher in dieser Hinsicht in den Sümpfen bei Holtegaard angestellt hat, fand er eine Substanz, welche schon früher durch dänische Gelehrte beobachtet wurde und von welcher sich Proben von demselben Fundorte in der Mineraliensammlung der Universität fanden, wahrscheinlich von dem hochverdienten Mitgliede der Gesellschaft, Hrn. Prof. Schumacher, eingesendet. Prof. Forchhammer hielt diese Substanz für Scheererit, ein ähnliches Harz, welches in dem fossilen Holze in einem torfartigen Braunkohlenlager bei Uznach in der Schweiz gefunden wird; aber durch die chemische Untersuchung ergab sich, dass 2 Substanzen in unseren fossilen Fichtenstämmen ausgeschieden vorkommen und dass keine von ihnen mit dem Scheererit nach der Analyse von Kraus übereinstimmt.

Tekoretin nennt der Verfasser die eine dieser 2 Substanzen, welche in grossen *hemiprismatischen* Krystallen krystallisirt, bei 45° C. schmilzt und ungefähr beim Kochpuncte des Quecksilbers siedet. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und schwer löslich in Alkohol, selbst wenn derselbe bis zum Kochen erhitzt wird. Bei 5° C. löst Alkohol von 88% Tr. nur 0,23 davon auf, also etwa $\frac{1}{4}$%. Die Formel des Tekoretins ist $C_5 H_9$ und es besteht aus 87,19 Kohlenstoff und 12,81 Wasserstoff. Das Phylloretin ist gleichfalls ungefärbt und krystallisirt in glimmerartigen Blättern, deren Krystallsystem sich nicht bestimmen lässt. Sein Schmelzpunct ist bei 86—87° C., sein Kochpunct ungefähr der des Quecksilbers. Es ist etwas leichter in Alkohol löslich als Tekoretin.

Die Zusammensetzung des Phylloretins ist:

	Versuch I.	Vers. II.		Nach den Formeln $C_{20}H_{24}$	$C_{20}H_{25}$	$C_{20}H_{26}$.
C	90,22	90,12	90,70	91,08	90,74	90,41
H	9,22	9,26	9,30	8,92	9,26	9,59
Verlust	0,56	0,62.				

Die Zusammensetzung des Phylloretins ist also wahrscheinlich:

$$C_{20} H_{25} = C_4 H_5.$$

Diese beiden Substanzen finden sich in den Intercellular-

gängen des Baumes vereinigt, zwischen Holz und Rinde, kurz gesagt überall, wo im Baume eine Höhlung gewesen ist, in welcher sie sich haben ansammeln können. Sie bilden wirkliche kleine Gangausfüllungen, und da sie sich nicht mit dem flüchtigen Boloretin und Xyloretin vereinigt finden, ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sie sublimirt sind; sie sind also aus Terpentinöl = $C_{20} H_{32}$ durch eine andere Vertheilung der Bestandtheile gebildet.

$$11 \times \begin{Bmatrix} C_{20} \\ H_{32} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} C_{220} \\ H_{352} \end{Bmatrix} \begin{matrix} \nearrow \begin{Bmatrix} C_{80} \\ H_{100} \end{Bmatrix} = 4 \times C_{20} H_{25} \text{ Phylloretin} \\ \searrow \begin{Bmatrix} C_{140} \\ H_{352} \end{Bmatrix} = 7 \times C_{20} H_{36} \text{ Tekoretin.} \end{matrix}$$

Tekoretin ist ein Terpentinöl-Hydrür.

Keine dieser beiden Substanzen geht chemische Verbindungen ein, aus welchen ihre Atomenzahl bestimmt werden könnte. Sie nehmen beide Chlor auf und geben dabei Wasserstoff ab. Das Tekoretin giebt auf diese Weise 2 Verbindungen, welche zu trennen, so dass ihre Zusammensetzung mit Genauigkeit angegeben werden könnte, dem Verf. bis jetzt nicht geglückt ist. Die eine ist vielleicht $C_4 H_3 Cl$, die andere $C_{10} H_{16} Cl_2$. Die Verbindungen des Phylloretins hat der Verf. noch nicht untersucht.

Wenn man das fossile Fichtenholz mit Weingeist extrahirt und die Lösung eindampft, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, nur in Aether theilweise gelöst werden kann. Die braune ätherische Flüssigkeit setzt bei langsamer Verdampfung eine Menge Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss erhalten werden können. Der Verf. nennt diesen Stoff Xyloretin. Die Krystalle desselben scheinen dem prismatischen System anzugehören. Es ist löslich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser. Es schmilzt bei 165° C.

Seine Zusammensetzung, wenn es bei 100° getrocknet wird, ist:

				At.	Ber.
C	79,09	78,57	78,94	40	78,76
H	10,93	10,81		68	10,92
O	9,98	10,62		4	10,32.

Xyloretin-Silberoxyd, bei 100° getrocknet, besteht aus:

		At.
C	56,04	40
H	7,74	68
Ag	25,89	1
O	10,33	5.

1 At. Xyloretin ist hiernach also $C_{40} H_{68} O_4$, und es unterscheidet sich von der Sylvinsäure, nach Rose's Analyse, durch 4 At. Wasserstoff.

Das Xyloretin ist ein Hydrat, denn mit Kalium geschmolzen, giebt es Wasserstoff ab und es bildet sich eine Verbindung von Kali mit der zurückgebliebenen Substanz. Wenn man Xyloretin-Silberoxyd erhitzt, welches bei 100° getrocknet wurde, so entwickeln sich Wasserdämpfe, ehe es anfängt sich zu bräunen. Die Zusammensetzung des wasserfreien Xyloretins ist deshalb wahrscheinlich $C_{40} H_{66} O_3$, und seine Verschiedenheit von der Sylvinsäure besteht darin, dass es 1 At. Sauerstoff weniger und 2 At. Wasserstoff mehr enthält.

In den grossen Torfmooren in Jütland findet sich eine Torfart, welche man dort *Lyseklyn* nennt; es ist diess gleichsam die Kennelkohle der Torfmoore, welche sich durch ihre stark leuchtende Flamme auszeichnet und von den Einwohnern zur Erleuchtung benutzt wird, wie die Kennelkohle in England. Wenn man diese Substanz mit starkem Alkohol auskocht und die kochende Flüssigkeit filtrirt, so scheidet sich bei der Abkühlung ein weisses Pulver aus, welches durch wiederholte Auflösung gereinigt werden kann. Es krystallisirt nicht, sondern scheidet sich pulverförmig aus der erkaltenden Flüssigkeit ab. Derselbe Stoff wird bei der Behandlung des fossilen Fichtenholzes mit kochendem Alkohol erhalten, und man findet es nicht selten fast rein als eine gelbgraue erdige Substanz in hohlen fossilen Fichtenstämmen. Diese Verhältnisse, in Vereinigung mit der chemischen Analyse, machten es sehr wahrscheinlich, dass die Lyseklynlager in Jütland auch von fossilen Fichtenstämmen herrührten, und deshalb müssten es die Fichtennadeln sein, welche jenen Stoff bildeten, den der Verf. wegen seines erdartigen Aussehens Boloretin genannt hat. Hr. Steenstrup, welcher auf Ansuchen des Verf. den Lyseklyn mit dem Mikroskope untersuchte, fand, dass er die Zellen der Fichtennadeln enthielt. Das Boloretin findet sich schon in den frischen

Nadeln gebildet, und der Verf. glaubt beobachtet zu haben, dass seine Menge gegen den Winter zunimmt; im Frühjahr fand er mehr als im Sommer und die grösste Menge erhielt er aus Tannenzweigen, welche zur Weihnachtszeit abgehauen waren. Das Boloretin von frischen Tannennadeln schmolz bei 75° und das aus abgefallenen Nadeln bei 76¼°; Boloretin aus dem Lyseklyn schmolz dagegen erst bei 79,4° C.

Die Analyse des Boloretins von frischen Tannennadeln ergab:

		At.	Ber.	
H	11,01	66	10,92	
C	81,59	40	81,12	wahrscheinl. Formel $C_{40}H_{64}O_2 + H_2O$.
O	7,40	3	7,96	

Das Boloretin des Lyseklyn scheint dieselbe Zusammensezzung zu haben, doch behält sich der Verfasser vor, seine Analysen hierüber bekannt zu machen, sobald er sie wiederholt hat, da es nicht geglückt ist, den Stoff hinlänglich rein zu erhalten. Die Zusammensetzung des Boloretins ist dieselbe wie die des Betulins nach Hess, mit welchem es auch alle Eigenschaften gemein hat, mit Ausnahme des Schmelzpunctes von 200°. Das Boloretin ist dadurch interessant, dass es eine Verbindung ist, zu welcher die Holzarten leicht übergehen und welche den zerstörenden Einwirkungen am längsten widersteht. Der erdige Retinasphalt von der Wetterau ist Lyseklyn, der Retinasphalt von Bovey enthält eine Quantität eines ähnlichen Stoffes, welcher sich pulverförmig absetzt, wenn eine alkoholische Auflösung abgekühlt wird. Ein ähnlicher Stoff macht einen mehr oder weniger grossen Bestandtheil alles Bernsteins aus.

Bei der Behandlung des eingetrockneten alkoholischen Extracts des fossilen Fichtenholzes, aber besonders von dessen Rinde, durch Aether, bleibt eine braune, in Aether unlösliche Substanz zurück, die aber von Alkohol gelöst wird. Der Verf. nannte sie Pyrrhoretin, bis er fand, dass es eine chemische Verbindung von Boloretin und der Humussäure des Torfes sei. Diese Verbindung wird zersetzt, wenn man sie in Weingeist von 90% auflöst und so viel Aether hinzusetzt, als die Flüssigkeit aufnimmt, ohne unklar zu werden, und darauf eine concentrirte Lösung von Ammoniak hinzusetzt. Hierdurch wird humussaures Ammoniak gefällt und Boloretin bleibt aufgelöst. Die Humussäure scheint in dieser Verbindung dieselbe zu sein, wie die

des Torfes. Der Verf. fand dafür die Formel $C_5H_5O_3=C_{50}H_{50}O_{30}$, und für die Verbindung derselben mit Kupferoxyd $C_{50}H_{50}O_{30}Cu + H_4O_2$. Sie ist verschieden von Malaguti's Humussäure, deren Formel C_2H_2O ist, ferner von Peligot's Humussäure, welche $C_{27}H_{28}O_6$ zur Formel hat, und von einer vierten Art Humussäure, welche der Verf. durch die Einwirkung stark kochender Salpetersäure auf organische Substanzen erhalten hat. Die verschiedenen Arten von Humussäure scheinen dem Gerbstoffe auch darin ähnlich zu sein, dass sie leicht mit anderen organischen Stoffen Salzverbindungen eingehen, deren Natur nur mit Schwierigkeit entdeckt werden kann.

Aus verschiedenen Ursachen kann der Verf. noch keinen vollständigen Ueberblick über diese Arbeit geben. Es ist nämlich sehr schwierig, die verschiedenen Stoffe rein zu erhalten, und selbst wenn man sie von anderen Holzarten befreit hat, bilden sie leicht, und zwar unter Umständen, welche noch nicht vollständig erklärt sind, Alkoholate und Hydrate, durch welchen Umstand die Analysen sehr unsicher werden. Wenn z. B. Tekoretinkrystalle geschmolzen werden, bevor aller Weingeist verdampft ist, bindet es diesen so stark, dass nichts von demselben beim Kochpuncte des Wassers weggeht; aber wenn die Masse abgekühlt wird, entwickelt sich beim Beginn der Krystallisation ein sehr starker Alkoholgeruch.

LXI.

Literarische Nachweisungen.

Ann. d. Phys. u. Chem. v. Pogg. 1840. No. 4.

Entdeckung der arsenigen Säure in dem olivinähnlichen Mineral aus dem Meteoreisen von Atacama und Krasnojarsk. Von C. Rumler.

Ueber den Antigorit, ein neues Mineral. Von E. Schweizer.

Tabellarische Uebersicht der Gase und Dämpfe nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit (Schluss). *Erläuterungen.*

Natrongehalt des Petalits.

Repert. d. Pharm. v. Buchner. 2. Reihe. Bd. XXI. Heft 1.

Die Mineralquelle zu Szczawnica im Königreiche Gallizien, chemisch untersucht von Torosiewicz.

Chem. Untersuchung der Brayera anthelminthica. Von Wittstein.

Chem. Untersuchung der Datteln. Von H. Reinsch.

LXII.

Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden.

Von

Dr. C. SCHAFHAEUTL zu München.

(*The Lond. and Edinb. phil. Mag., April 1840. p. 297. Mai p. 426.*)

(Fortsetzung der Bd. XIX. S. 417 abgebrochnen Abhandlung.)

Ich werde jetzt eine andere Wirkung saurer Körper auf Eisen beschreiben, welche viel Aehnlichkeit mit der hat, welche das Seewasser darauf äussert.

Ich goss auf ein in einer Tasse befindliches Stück sehr weichen Rasirmesserstahles von der Gestalt eines Parallelepipedons concentrirte Chlorwasserstoffsäure. Nachdem die Wirkung grösstentheils aufgehört hatte, wechselte ich die Säure gegen frische Säure um, und alle sichtliche Wirkung dieser frischen Säure hatte den nächsten Tag aufgehört. Die Tasse wurde fast 2 Monate lang in diesem Zustande gelassen, ohne gestört zu werden. Nach dieser Zeit fand ich das Stück Stahl dem Anscheine nach unverändert, umgeben von einem Ringe schwarzen Bodensatzes, welcher etwa einen Viertelzoll von demselben entfernt war. Dieser Ring, welcher ungefähr drei Viertelzoll breit war, bestand aus Strahlen, welche nach dem Mittelpuncte der Tasse gingen und kaum einige Verbindung unter einander hatten. Das entgegengesetzte Ende des Stahlstückes, welches im magnetischen Meridian lag, war mit faserigen Bündeln von dem schwarzen Bodensatze wie der Pol einer in Eisenfeilspäne getauchten Magnetnadel bedeckt. Ich goss die Flüssigkeit ab, um das zurückbleibende Stahlstück zu waschen und es von seiner schwarzen Bedeckung zu befreien. Als ich es aber berührte, fand ich es in eine weiche schwarze, bildsame Substanz verwandelt. Der Luft ausgesetzt, tauschte se

bald seine schwarze Farbe gegen eine braune um und zog sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, bis es fast flüssig wurde. Erhitzte Chlorwasserstoffsäure schien nicht darauf zu wirken. Salpetersäure entwickelte zuerst Stickstoffoxydgas und verwandelte es in eine braune breiartige Masse von grösserem Volumen. Siedende Salpetersalzsäure löste diese fast ganz auf. Sie schmolz vor dem Löthrohre nach Entwickelung reichlicher Dämpfe zu einem Kügelchen von kieselsaurem Eisenoxyd, welches auf den Magnet stark wirkte. 20 Gran davon, mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, entwickelten kohlensaures Gas, Stickstoff und Wasser. Der grösste Theil bestand aus Eisen und es fand sich nur eine Spur von Kieselerde, so dass dieselbe nicht gewogen werden konnte.

Diess führt mich auf die Betrachtung einer sonderbaren Erscheinung, welche in der Unempfindlichkeit des Eisens gegen die Wirkung der Salpetersäure unter gewissen Umständen besteht. Bisher hat diese Erscheinung so viel Aufmerksamkeit erregt und ist einer elektrischen Unthätigkeit des Eisens selbst, oder einem Häutchen von Wasserstoff oder Wasserstoffsuperoxyd, welches die Oberfläche des Eisens schützt, zugeschrieben worden. Wir haben gesehen, dass, wenn eine beträchtliche Masse Eisen von Säuren angegriffen wird, ein schwarzes Skelet immer zurückbleibt, welches beim Aussetzen an die Luft schnell seine Farbe verändert. Wir haben ferner gesehen, dass Gusseisen, welches eine Mischung von Kohlenstoffeisen und Silicium ist, von der Chlorwasserstoffsäure sogar blos auf der Oberfläche angegriffen wird, d. h. sobald die Oberfläche mit einem Häutchen von diesem schwarzen oder braunen Rückstande überzogen ist, welchen ich bald genauer beschreiben will, alle Wirkung der Säure und alle Entwickelung von Wasserstoffgas dem Anscheine nach aufhören. Aus dem letzteren Versuche ersehen wir aber, dass mit der Zeit immer eine unsichtbare Wirkung stattfindet, durch welche die Masse des Eisens langsam zersetzt wird, und dass der Rückstand eine verschiedene Gestalt annimmt, je nach der Concentration oder den verschiedenen chemischen Eigenschaften der Säure selbst.

Wenn die Flüssigkeit, in die das Eisen eingetaucht ist, freie Säure enthält, hört die Zersetzung des Wassers auf, sobald das Eisen mit einem Häutchen bedeckt ist, welches die innige Be-

rührung des Eisens mit der Säure verhindert und blos eine abgesonderte Molecülarberührung zwischen dem Eisen und der Säure gestattet.

Wenn die Flüssigkeit viel freie Säure enthält, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört und die Luft freien Zutritt dazu hat, so ist der Rückstand, nachdem die darauf folgende unsichtbare Wirkung aufgehört hat, mehr oder weniger bildsam. Wenn die Flüssigkeit sehr wenig freie Säure enthält und die Luft ausgeschlossen ist, so bildet sich ein basisches Eisenchlorür, indem die Flüssigkeit blos das Eisencarburet angreift und das Schwefeleisen - Siliciumcarburet und die höheren Verbindungen des Kohlenstoffes mit Eisen als Skelet zurücklässt. Eine ähnliche Wirkung findet statt, wenn die Auflösungen blos Chlormagnesium und Chlornatrium enthalten. Wenn die Luft Zutritt hat, so wird das Metall durch die in der Flüssigkeit enthaltene Luft oxydirt und bildet unveränderlich basische Salze mit den aufgelösten Chloriden, die, wenn sie weggewaschen werden (wie es der Fall ist, wenn Eisen in Seewasser getaucht wird), das Skelet von Eisencarbureten, Siliciumcarbureten u.s.w. zurücklassen, das vermöge seiner sehr schwammartigen Natur in seinen Poren beim Aussetzen an die Luft eine grosse Menge atmosphärischer Luft condensirt und zusammenpresst. Ein Theil des Eisens oxydirt sich, und wenn das Eisen in sehr grossen Massen vorhanden ist, so steigt die Temperatur gewöhnlich bis zum Siedepunct.

Die Wirkung von Sauerstoff bei Anwesenheit von Säure und Wasser auf eine Auflösung von Chloriden bietet einen der Fälle von chemischer Zersetzung dar, bei welchem 2 oder mehr chemische Körper blos vermöge der Anwesenheit eines andern Körpers, welcher während der ganzen Zersetzung ganz unverändert bleibt, eine neue chemische Verbindung eingehen. Berzelius erklärte diess durch eine neue Kraft, welche er katalytische Kraft nannte. Ich werde mich an einem andern Orte (in meiner Theorie von der Wirkung der chemischen Kräfte) bemühen zu beweisen, dass in der That keine chemischen Verbindungen von 2 Körpern stattfinden, ohne die katalytische Anwesenheit eines dritten, oder dass alle chemischen Verbindungen und Zersetzungen durch katalytische Kraft bewirkt werden.

Alles Gusseisen zeigt beim Auflösen in Säuren, wenn nur die Stücke ihre Gestalt nach Aufhören der Wirkung beibehalten, nachdem es auf einem Filter gewaschen worden ist, dieselbe Eigenschaft, Luft in seinen Poren zu condensiren und die Temperatur durch die Oxydation des in einem niedrigern Zustande von Kohlung gebliebenen Eisens zu erhöhen. Enthielt die Flüssigkeit sehr wenig freie Säure, so bildet sich sehr bald ein basisches Salz, und wo der Zutritt der Luft während des Fortschreitens der Auflösung gehindert ist, oxydirt sich der Rückstand, wenn er auf ein Filter gebracht wird, ausserordentlich schnell und ein Eisenoxydhydrat geht mit dem Wasser durch das Filter, selbst nachdem es eine Woche lang unablässig gewaschen wurde. Aehnliche, oft höchst interessante Resultate werden durch eine eigenthümliche Art von chemischer Wirkung erhalten, wo ein Körper sich langsam von anderen abscheidet, indem er sich mit einem dritten verbindet, ohne die zurückbleibenden Theile der Verbindung vollkommen in Freiheit zu setzen, und sie in den Stand setzt, die verlornen Körper durch ein anderes chemisches Aequivalent zu ersetzen, oder ihren Molecülen zu gestatten, ihrer eigenen Anziehungsrichtung zu folgen und nach dem Freiwerden einen neuen eigenthümlichen Körper für sich zu bilden.

Die Wirkung der Körper in ihrer äussersten Molecülarzertheilung ist ganz anders, als wenn ihre Molecüle hinlänglich beweglich gewesen wären, um nach dem Abscheiden ihren eigenen gegenseitig anziehenden Kräften zu folgen und sie in einem Mittelpuncte zu neutralisiren.

Ein Körper, dessen chemische Kraft durch einen andern neutralisirt wurde, befindet sich, wenn ihm jetzt dieser neutralisirende Körper entzogen ist, ohne dass seine Molecüle hinreichende Freiheit haben, ihren Kräften gegenseitiger Anziehung zu folgen, und er auf einmal in Freiheit gesetzt wird, in dem Zustande eines Körpers, der von einer Atmosphäre von Elektricität umgeben ist und sich in einem verschiedenen Verhältnisse und Zustande von Tension gegen die umgebenden Körper befindet.

Dieses Verhältniss ist bei allen Körpern sichtbar, die unter solchen Umständen mit anderen in Berührung gebracht werden. Der Fall, dass Eisen bei einer niedrigen Temperatur durch ei-

nen Strom Wasserstoffgas reducirt wird, ist wohl bekannt. Folgende Thatsache scheint es weniger zu sein. Ein Stück gehämmertes oder gewalztes Schmiedeeisen, bis zum Weissglühen erhitzt, zeigt, wenn Wasser darüber gegossen ist, eine sehr schwache zersetzende Kraft gegen das Wasser. Denken wir uns nun eine ähnliche Masse Eisen aus dem Puddlingsofen genommen, das gerade so weit gediehen ist, um gehämmert werden zu können, und man gösse ein Becken Wasser darauf. Kein zischendes Geräusch ist zu bemerken, keine Bildung von Dampf sichtbar *), und das Wasser wird auf einmal zersetzt, indem die Flammen des Wasserstoffes die bis zum Weissglühen erhitzte Masse umhüllen und sehr oft 4 oder 5 Fuss hoch steigen. Ich brauche kaum zu bemerken, dass, wenn das Eisen aus dem Puddlingsofen genommen wird, es sich in demselben Zustande wie mit Säuren behandeltes Eisen befindet. Ein Skelet jedes Kornes von Gusseisen bleibt zurück, blos mit dem Unterschiede, dass bei Eisen, das mit Säure behandelt wurde, elektro-positive Metalle zum Theil aus der Verbindung entfernt wurden, dass aber bei Behandlung von Gusseisen in einem Puddlingsofen die relativen elektro-negativen Körper dafür genommen werden, ohne das mechanische Gewebe zu zerstören. Einige Hammerschläge zerstören diese Eigenschaft des weissglühenden Eisens.

Wenn ein Bestandtheil eines zersetzten Körpers von einem andern in einem festen Zustande durch chemische Wirkung abgeschieden wird, so bleibt der auf diese Weise abgeschiedene Körper niemals in demselben Zustande, in welchem er sich befand, als er einen entsprechenden Theil eines andern Körpers bildete, und jeder auf einmal durch chemische Wirkung frei gewordene Körper, so dass seine Molecüle vollkommene Freiheit haben, verbindet sich mit anderen Körpern oder nimmt eine neue Gestalt von sehr verschiedener Beschaffenheit an, in der alle aus Flüssigkeiten abgeschiedenen Niederschläge erscheinen.

---

*) Ueber die plötzliche Bildung von Dampf durch bis zum Rothglühen oder Weissglühen erhitzte Frischschlacke, Eisenoxyd und Schmiedeeisen erwähnte ich einige merkwürdige Beispiele in meiner Abhandlung über die Verwandlung des Wassers in Dampf bei höheren Temperaturgraden u. s. w. in dem *Mechanics Magazine T. XXX. pag. 138, 294* u. *339.*

In meiner Theorie der Wirkung chemischer Kräfte werde ich mich bemühen zu zeigen, dass eins der ersten Principien bei der Bildung der Producte des thierischen Lebens in der That blos eine Wirkung der vorher erwähnten chemischen Kräfte unter verschiedenen Umständen ist, welche sich ganz kurz so ausdrücken lassen: ausserordentlich feine Zertheilung (Molecülarscheidung) während einer ununterbrochenen Bewegung.

Wenn sehr graues Gusseisen mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, so ist der Rückstand eine weisse Substanz, welche mit schwarzen Schuppen von Graphit gemengt ist, die Karsten als mechanisch mit der Masse des Eisens vor der Auflösung gemengt betrachtet und die sich von dem schwarzen Niederschlage unterscheidet, der sich von weissem Gusseisen abscheidet und ein dunkles erdiges Aussehen hat. Wenn aber dieses sogenannte dunkle und erdige Pulver von weissem Gusseisen durch eine ziemlich verdünnte Säure erzeugt wird und, wenn es noch in der Flüssigkeit schwebt, unter einem gewissen Gesichtswinkel betrachtet wird, so scheinen alle kleinen Theilchen, wie wir in Zukunft bemerken werden, gleichfalls aus Schuppen zu bestehen, welche das Licht mit derselben Kraft wie die Schuppen des Graphits reflectiren, indem ihr einziger Unterschied von ihnen in einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung besteht. Sie lassen sich daher leichter zersetzen und sind vermöge ihrer weicheren Natur geneigt, etwas fester an einander zu hangen, in welchem Zustande ihre schuppige oder blättrige Natur sich nicht so leicht entdecken lässt.

Um die relativen Verbindungen der Elementarbestandtheile der verschiedenen Sorten von käuflichem Eisen zu bestimmen, ist die Behandlung mit Säuren unerlässlich, und ich ziehe die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure allen andern vor.

Die Menge und zum Theil die Beschaffenheit der verschiedenen Verbindungen, welche durch Behandlung des Eisens mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden, hängt grossentheils von der Dichtigkeit der in chemische Berührung gebrachten Körper, oder, mit andern Worten, von ihrem specifischen Gewicht ab.

Wenn Eisensorten von verschiedenem spec. Gew. in Chlor-

wasserstoffsäure von demselben spec. Gew. aufgelöst werden, so haben die Rückstände ein verschiedenes Aussehen.

Wenn Feilspäne von schwedischem Eisen *(double bullet iron)* von 7,810 spec. Gew. in Chlorwasserstoffsäure von 1,196 spec. Gew. in Vergleich mit englischem Eisen von 7,60 spec. Gew. aufgelöst wird, so erscheint der Rückstand des schwedischen Eisens in deutlichen, schweren grauen Schuppen, der von englischem Eisen in braunen flockigen Lappen, die zum Theil auf dem Boden des Fläschchens zurückbleiben und zum Theil in der Flüssigkeit schweben. Ist aber das spec. Gew. der Säure grösser, so nimmt der Rückstand von schwedischem Eisen dasselbe Aussehen wie das englische an, und so im umgekehrten Falle. Dieser Umstand erklärt es, warum aus englischem Eisen verfertigte Anker, obwohl zäher als die aus schwedischem Eisen, fast zweimal so schnell durch die Wirkung des Seewassers zerstört werden.

Dieselbe Regel gilt, wenn Eisen mit anderen chemischen Agentien auf trocknem Wege behandelt wird. Zum Beispiel bei denselben Hitzegraden, bei welchen Schmiedeeisen von 7,4 spec. Gew. sich mit der grössten Menge Kohlenstoff, die für dasselbe erforderlich ist, um flüssig zu werden, verbunden hat, fängt schwedisches Eisen von 7,7 spec. Gew. (genannt *Hoop L.*) oder von 7,8 spec. Gew. *(double bullet iron)* gerade zu krystallisiren an, bildet Stahl und nimmt ein geringeres spec. Gew. von 7,5 an.

Die Menge der Rückstände des Eisens von derselben Art steht in einem sehr merkwürdigen Verhältnisse zu dem spec. Gew. der Säure, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt, in der die verschiedene Menge von Rückständen von 25 Gran Walliser Eisen aus den Eisenwerken von Mansteg von 7,407 spec. Gew. angegeben ist.

Spec. Gew. der Säure.	Rückstand.	Schwefelblei.
1,160	6,770	1,73
1,140	9,244	1,71
1,103	13,711	1,703.

Mottled-Eisen aus den Eisenhütten zu Alais, Departement du Gard im südlichen Frankreich:

Spec. Gew. der Säure.	Rückstand.	Schwefelblei.
1,16	7,51	6,06
Sehr verdünnte Säure	11,42	0,6175
Noch mehr verdünnte Säure	21,49	1,015.

Im vierten Falle goss ich Wasser auf die Stücken Eisen in einer Retorte, deren Oeffnung mit 2 Flaschen verbunden war, in denen sich eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd befand, und ich brachte blos so viel Chlorwasserstoffsäure in die Retorte, dass ich eine sehr mässige Entwickelung von Wasserstoff bewirkte. Bei dem letzten Exemplare goss ich blos einige Tropfen Säure in die Retorte, die gerade hinreichten, um ein sehr geringes Angreifen des Eisens zu bewirken. Die dritte Columne dieser Tabelle enthält die erhaltene Menge Schwefelblei. Die Gasentwickelung dauerte mehrere Tage fort, und als sie aufhörte, hatte das Zusetzen von Säure keine weitere sichtliche Wirkung *).

---

*) Als ich den vorletzten Versuch wiederholte, brachte ich einige Stücken Gusseisen in den oberen Theil des Halses einer neuen Retorte, um die Wirkung des sich entwickelnden Gases auf Eisenstücke zu beobachten. Den nächsten Tag fand ich die Stücken in eine schwarze bröcklige und etwas schmierige Masse verwandelt, welche durch eine gelbliche Flüssigkeit benetzt war, durch die sie fest an das Glas anhing. Nach näherer Betrachtung fand ich diese Stücken mit Stengeln von einer schwarzen Vegetation bedeckt, welche dem Schimmel auf Tinte oder saurem Stärkekleister ganz gleich war und sich blos durch die Farbe unterschied. Die Stengel hatten eine Höhe von ungefähr einer halben bis dreiviertel Linie und liefen oben in einen kleinen Knoten aus. Den nächsten Tag nahm der kleine Knoten eine orangerothe Farbe an und nach längerem Aussetzen an die Luft erhielten die Stengel dieselbe Farbe.

Durch das Mikroskop betrachtet, erschienen diese kleinen Moose undurchsichtig, glänzend und von gelber Farbe und hatten eine lange gekrümmte, cylindrische Kapsel an ihrem Ende. Die Kapsel war abwechselnd eingeschnürt und erweitert, ähnlich dem Zwölffingerdarme der Thiere, und krümmte sich in einen Kreis, so dass das Ende fast mit dem Puncte zusammentraf, wo die Kapsel an dem Stengel sass. Die Knoten, oberflächlich unter dem Mikroskope betrachtet, schienen aus einem vollkommen an den Stengel befestigten Ringe zu bestehen. Ich fand blos einen Stengel, bei welchem aus demselben Puncte 2 von diesen Kapseln hervorgeschossen waren, aufwärts gekrümmt, gerade wie Hörner eines Widders. Es konnte

Bei Behandlung des Eisens mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entweicht der Schwefel fast ganz als Schwefelwasserstoffgas. Dasselbe ist mit Antimon der Fall, indem es als Antimonwasserstoffgas entweicht. Dagegen entweicht kaum ein Theil Arsenik mit dem Wasserstoffe.

Ganz anders verhält es sich, wenn Eisen mit Salpetersäure behandelt wird. Wenn Stücke von Eisen mit Salpetersäure von einem solchen spec. Gew. behandelt werden, dass das Eisen in einer Retorte mässig angegriffen wird, deren Schnabel mit einer Auflösung von kohlensaurem Baryt und essigsaurem Kupferoxyd oder Bleioxyd verbunden ist, und blos eine geringe Entwickelung von Stickstoffoxyd stattfindet, so wird das Stickstoffoxyd dann erst von der Luft in dem obersten Theile der Retorte absorbirt, und es wird ein theilweise leerer Raum erzeugt, wodurch die Flüssigkeit mehrere Zoll im Schnabel der Retorte aufsteigt. Einige Stunden nachher wird reiner Stickstoff entwickelt, welcher weder auf den kohlensauren Baryt, noch auf essigsaure und salpetersaure Metallsalze wirkt. Bald nachher hört die Gasentwickelung wieder auf, und wenn die Wirkung der Säure auf das Eisen nachlässt, so entsteht von Neuem ein theilweise leerer Raum und die Flüssigkeit steigt in dem Halse der Retorte um mehrere Zoll höher.

---

kein Deckel entdeckt werden. Das Ende der Kapsel war völlig abgerundet wie ein Kügelchen, mit etwas engem Halse, und wenn die Kapsel mit einer feinen Nadel gepresst wurde, so sprang sie auf und gab ausserordentlich feine Samenkörner, gerade wie das Genus *Phascum*. Es konnten keine Spuren von Blättern entdeckt werden, wenn wir nicht einige verwebte und dazwischengeflochtene schwarze Fäden auf der Oberfläche des zersetzten Eisens dafür halten wollen. Da ich mit den kryptogamischen Gewächsen nicht hinreichend bekannt bin, so bin ich nicht im Stande, über den generischen Charakter dieser kleinen Pflanzen einen entscheidenden Ausspruch zu thun.

Da die Retorte in Moos eingepackt und nachher durch Regenwasser abgewaschen worden war, so müssen die Samenkörner des Mooses wohl daher gekommen sein. Aber das Ausserordentlichste dabei ist, dass sie sich in diesen zersetzten Stücken von Gusseisen festsetzten, die als sehr fruchtbare Dammerde dienten, und dass sie schnell in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff wuchsen (!).

Ich nahm z. B. 20 Gran von grauem Gusseisen *(dead)* aus den Eisenhütten von Creuzot, im Departement Saone und Loire, behandelte dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure von 11,5 spec. Gew. und erhielt einen Rückstand = 7,08 Gran. Dieselbe Menge von demselben Eisen auf die oben erwähnte Weise mit Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. behandelt, liess einen Rückstand von 3,24 Gran. Keine Spur von Schwefelsäure konnte in der Flüssigkeit entdeckt werden. Beim Kochen des Rückstandes in einem Platintiegel mit starker Salpetersäure, wurde der grösste Theil des Schwefels abgeschieden, welcher als ein gelbes Band an der Wand des Tiegels locker hing, und es fanden sich keine Spuren von Schwefelsäure in der Auflösung. Der auf diese Weise aus 1,55 Gran abgeschiedene Schwefel des Rückstandes wog 0,180 Gran, und dieser, auf einem Platinbleche verbrannt, liess 0,100 Schwefeleisen zurück. Das, was die Salpetersäure während des Siedens aufgelöst hatte, wurde mit Aetzammoniak gefällt und bestand aus

Eisen	0,443
Phosphor	0,155
und liess Rückstand	0,31
Humussäure	0,33.

Wir sehen daher, dass der Schwefel mit dem Eisen nahe dem Verhältnisse der Formel $F_3 S$ in Verbindung gewesen war, d. h. in einem bestimmten wohlbekannten Zustande chemischer Verhältnisse.

Ein anderer merkwürdiger Umstand ist der Unterschied der Producte der Auflösung je nach dem Unterschiede des spec. Gewichts der Säure. Diess wirft ein Licht auf mehrere chemische Producte, welche bei verschiedenen Graden der Concentrirung chemischer Agentien entstehen, und auf die verschiedenen bei verschiedenen Hitzegraden erhaltenen Producte.

Bei der Chlorwasserstoffsäure haben wir eine Nebeneinanderlagerung von Chlor- und Wasserstoffatomen mit Wasserstoff- und Sauerstoffatomen und die Lagerung einer gewissen Menge von Wasseratomen zwischen einer bestimmten Anzahl von Chlor- und Wasserstoffatomen, bestimmt allein, wie viele At. Eisen sich mit dem Chlor verbinden müssen, um Eisenchlorür zu bilden, und wie viele Atome Wasserstoff Verbindungen mit Kohlenstoff und Stickstoff bilden sollen.

Die Beschaffenheit der Rückstände von der Behandlung von Eisen mit Säuren war immer ein Gegenstand der Forschung. Berzelius sagt, der Rückstand der Auflösung des Eisens in Schwefelsäure sei schwarz, in Chlorwasserstoffsäure grau und zuweilen weiss.

Die Farbe des Rückstandes hängt, wie bereits gezeigt wurde, von dem spec. Gew. des Eisens und zum Theil von seiner chemischen Zusammensetzung ab.

Der Rückstand von weissem Gusseisen, das mit Coaks als Brennmaterial bereitet war, ist in Chlorwasserstoffsäure immer braun, gelblichbraun oder grünlichbraun. Der Rückstand des sehr grauen Coakeisens ist immer hellgrau, indem es sich in verschiedenen Schattirungen dem Weiss nähert.

Um diess zu erläutern und zu einer tieferen Einsicht in die chemische Zusammensetzung des Eisens zu gelangen, will ich 3 Exemplare von Gusseisen auswählen, eine englische und die andern beiden französische Sorten.

(A) Eisen aus den Eisenwerken von Mansteg bei Neath in Südwallis. Farbe weiss, glänzend und körnig. Auf dem niedrigsten Theile des Stückes zeigt sich Zusammenziehung, es giebt einigermaassen dem Schlage des Hammers nach und lässt sich sehr schwierig in Stücke zerbrechen. Es wurde mir angegeben, dass es aus mit etwas Erz aus Cornwallis, wahrscheinlich rothem Eisenoxyd, gemischtem Thoneisenstein bei einem Strome heisser Luft bereitet wurde. Sein spec. Gew. beträgt 7,407.

(B) Eisen aus Vienne in Frankreich, im Departement Isère. Es wurde aus dem Erze von La Voulte bereitet (dieses ist rothes Eisenoxyd), gemengt mit ungefähr einem Drittel von körnigem gelbem Thoneisenstein. Die Coaks sind von Rive de Gier *).

Auch hier wurde heisse Luft angewendet. Farbe grau,

*) Die Coaks von Rive de Gier enthalten nach Berthier:

75,00	Kohlenstoff
3,50	flüchtige Substanz
21,50	Asche (Thonerde)
100,00	

und 0,300 Schwefelkies. Wird diess Brennmaterial gegen reinere Coaks umgetauscht, so kann daselbst kein graues Eisen bereitet werden.

von mattem graphitähnlichem Glanze; das schuppige Aussehen sehr entwickelt, leicht zerbrechlich, von etwas geringer Zähigkeit, wobei ein ähnlicher Ton wie beim Schlagen von reinem Zinn vernommen wurde. Immer noch liess es sich aber nur mit Schwierigkeit fein pulvern. Sein spec. Gew. war 6,898.

(C) Eisen von Creuzot im Departement Saone und Loire. Es wird aus Sumpfeisenerz und einem Gemenge von braunem Eisenerz von verschiedenen Qualitäten und etwas Frischschlace bereitet. Kalte Luft wurde angewendet. Der Bruch ist grau und erdig, Härte beträchtlich, spröde, lässt sich nicht hämmern. Sein spec. Gew. ist 7,378.

35 Gran Eisen (A) und (B) wurden in kleinen Stücken in 2 Retorten gebracht und 4 Unzen Chlorwasserstoffsäure von 1,16 darüber gegossen. Der Hals der Retorte stand mit 2 Woulf'schen Flaschen in Verbindung, die mit einer neutralen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bei einer Temperatur von 62° F. angefüllt waren. Kaum war die Säure auf das Eisen (B) gegossen worden, als das ganze gepulverte Eisen unter etwas heftiger Gasentwickelung auf die Oberfläche der Säure aufstieg. Kurze Zeit nachher nahm die Säure eine gelbe Farbe an, und der käseartige weissliche Schaum nahm jeden Augenblick auf der Säure während der Entwickelung von Wasserstoffgas zu und füllte fast den ganzen oberen Theil der Retorte an.

In den Woulf'schen Flaschen setzten sich schnell deutliche glänzende Schuppen von Schwefelblei ab. Das aus der letzten Flasche entweichende Gas hatte in äusserst geringem Grade den Geruch des durch Säuren und Eisen entwickelten Wasserstoffgases, wirkte aber nicht mehr auf eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit war den nächsten Tag undurchsichtig, besass eine hellgraue Farbe und entwickelte immer noch Gas.

Die Gasentwickelung vom Eisen (A) hatte lange zuvor aufgehört. Das Eisen (A), oder das weisse walliser Eisen, bildete gleichfalls auf der Oberfläche der Säure eine käseartige Substanz, seine Farbe war dunkelgrau und näherte sich dem Schwarz, und die darunter befindliche Flüssigkeit besass auch eine undurchsichtige dunkelgraue Farbe.

Das in der Woulf'schen Flasche gebildete Schwefelblei war nicht schuppig wie das von dem grauen Eisen, sondern

glich einer dunkelbraunen fettigen, zähen Masse, machte die ganze Flüssigkeit trübe und setzte sich erst 2 Tage nachher. Die Masse in der Retorte war alsdann dunkelgrau und hatte einen etwas helleren Bodensatz.

Der Rückstand vom grauen französischen Eisen (B), welcher auf ein Filter gebracht und ununterbrochen mit siedendheissem destillirtem Wasser gewaschen wurde, hatte ein seifenartiges fettiges Ansehen und nach dem Trocknen ein grauweisses flockiges Aussehen. So oft ich frisches Wasser auf das Filter goss, fing die bereits zusammengefallene Masse wie ein Schwamm anzuschwellen an und erfüllte fast das ganze Filter. Dieser Rückstand, bei einer Temperatur von 212° F. getrocknet, wog 5,53 Gran und hatte ein äusserst helles Ansehen, ähnlich der bei Mineralanalysen abgeschiedenen Kieselerde.

Auf 2,1 Gran Pulver wurden in eine Röhre 5 Drachmen concentrirtes Aetzammoniak gegossen, die Röhre mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in den wie gewöhnlich eine in S-Form gekrümmte gläserne Röhre befestigt wurde. Es erfolgte eine heftige Gasentwickelung in ausserordentlich kleinen Blasen, die erst nach 24 Stunden aufhörte. Das Pulver lag auf dem Boden der Röhre in linsenförmigen Haufen von grauer Farbe. Das entwickelte Gas, über Wasser gesammelt, maass bei 65° F. und 29,35 Barometerstand 0,605 Cubikzoll, nach der Correction für Wasser 0,586 Cubikzoll. Es war, mit Ausnahme geringer Spuren von Sauerstoff und Stickstoff von der in der Röhre zurückbleibenden Luft, *reines Wasserstoffgas.*

Der Inhalt der Röhre wurde auf ein Filter gebracht, sorgfältig mit Ammoniak gewaschen und die Flüssigkeit nachher bis zur Trockne in einem Platintiegel abgedampft. Dieser trockne Rückstand war vollkommen weiss. Blos in der Ecke des Tiegels hatte sich etwas braune Substanz angesammelt, aller Wahrscheinlichkeit nach eine Art von Humin. Dieser trockne Rückstand wog 0,3 Gran, war nach dem Glühen völlig weiss und hatte 0,08 Gran verloren. Er löste sich in Chlorwasserstoffsäure auf, liess Kieselerde zurück, welche ich nicht wägen konnte, und kohlensaures Ammoniak gab einen mit Kieselerde gemengten Niederschlag von Thonerde.

Folglich würden 5,53 Gran 0,298793 Gran Aluminium enthalten haben. Um 0,0188 Wasserstoff zu erklären, müssten wir 0,440893 Aluminium haben. Durch die Analyse fand ich 0,352583. Jedoch mag bei Abscheidung der Thonerde von der Phosphorsäure ein Theil, mit der Säure verbunden, zurückgeblieben sein.

Der graue mit Ammoniak behandelte Rückstand betrug nach dem Trocknen und Wägen 1,82 und hatte daher 0,28 Gran verloren, d. h. 0,02 Gran weniger als das Gewicht der erhaltenen Thonerde betrug. Diese ausserordentliche Entwickelung von Wasserstoffgas findet bei allen Rückständen von mit heisser oder kalter Luft bereitetem grauem Eisen statt, aber bei dem ersteren mehr als dem letzteren, und vollkommen weisses Eisen entwickelt durchaus kein Gas. Jedoch giebt weisses Eisen, welches sich fast dem grauen Eisen nähert, immer Spuren von Wasserstoff.

Es fragt sich nun, wodurch diese ausserordentliche Zersetzung von Wasser bewirkt wird. Wir kennen keinen andern Körper, der als Rückstand nach der Behandlung mit Säuren das Vermögen besitzt, Wasser bei Anwesenheit von Ammoniak zu zersetzen, als Aluminium, und da das Ammoniak wirklich Thonerde aufgelöst hatte, was blos der Fall ist, wenn es mit der metallischen Basis der Thonerde zusammentrifft, so können wir mit Sicherheit schliessen, dass die ausserordentliche Entwickelung von Gas blos durch die Anwesenheit des Aluminiums bewirkt wurde.

Die Aetzkalilauge zersetzt gleichfalls die grauen Rückstände, aber blos bei einer höheren Temperatur, und dann findet eine Art von geringer Explosion statt und die Flüssigkeit wird mit einiger Heftigkeit aus dem Tiegel geworfen.

Der Rückstand dieses grauen Gusseisens, durch ein Mikroskop betrachtet, scheint aus weissen gallertartigen, durchsichtigen Klümpchen zu bestehen, welche gemeiniglich um einen Mittelpunct herumliegen, welcher aus matten schwarzen Flocken und einer Schuppe besteht, die zuweilen wie Graphit glänzt, aber eine mehr silberartige Weisse besitzt. Das Gemenge dieser Schuppen und der weissen Klümpchen giebt dem Pulver für das unbewaffnete Auge das Aussehen, als besässe es eine graue Farbe. Diese Schuppen bleiben nach der Be-

handlung mit Ammoniak zurück, obgleich sie dem Anscheine nach ganz und gar nicht abgenommen und blos etwas von ihrem Glanze verloren haben. Die schwarzen Flocken verschwinden zuweilen ganz.

1,72 Gr. des zurückbleibenden grauen Pulvers aus dem Filter gebracht und geglüht, verloren 0,203 und schienen hinsichtlich des Aussehens keine Veränderung erlitten zu haben, ausgenommen, dass sie etwas umfänglicher und flockig wurden.

Chlorwasserstoffsäure zog 0,036 Eisenoxyd aus.

1,32 Gr. dieses von Eisenoxyd befreiten Rückstandes wurden mit ihrem fünffachen Gewichte von kohlensaurem Natron gemengt und geglüht. Nach dem Erkalten war der Deckel des Tiegels mit grünen Tropfen von mangansaurem Natron bedeckt, und auf dem Boden war die in Fluss gekommene Masse krystallisirt, indem sie an den Rändern vollkommen weiss war, in der Mitte aber einen schmuzig-gelben Fleck hatte.

Ich schied auf die gewöhnliche Weise ab:

Kieselerde	0,963
Eisen und Mangan	0,076
Verlust (von Kohlenstoff)	0,281
	1,320.

Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn, statt das zurückbleibende Pulver mit dem Alkali zu schmelzen, es in einer Auflösung von Aetzkali und stark concentrirter Lauge gekocht wurde. Das Silicium wird von dem Kali und Eisen aufgenommen, und Mangan, gemengt mit kohliger Substanz, bleibt in schwärzlich-grünen umfänglichen Flocken auf dem Filter zurück und oxydirt sich sehr schnell.

35 Gr. desselben Metalles, auf die gewöhnliche Weise analysirt, gaben:

Silicium	1,702530	= 4,86430
Aluminium	0,352538	= 1,00738
Mangan	0,262960	= 0,75130
Phosphor	0,189000	= 0,54000
Schwefel	0,062110	= 0,17740
Kohlenstoff	1,183000	= 3,38000
Eisen	31,152607	= 89,00740
Verlust	0,095210	= 0,27222
	35,000000	100,00000.

Die weissen durchsichtigen Klümpchen sind ohne Zweifel Kieselerde. Vor dem Löthrohre schmolzen sie mit Natron zu einem durchsichtigen Kügelchen, indem sie zugleich schwarze Graphitschuppen abgaben. Beim Schmelzen mit mikrokosmischem Salze wird, wie gewöhnlich, ein Gerüst von Kieselerde abgeschieden. Nach Entziehung der Kieselerde bleibt nichts zurück als eine geringe Menge von Eisen und Mangan, und der Verlust beträgt, wie bereits gezeigt wurde, 0,281, was sich bei 35 Gr. Eisen auf 1,17 beläuft. Die wirkliche Menge Kohlenstoff war, wie wir sehen, 1,183, und daher können wir mit Sicherheit annehmen, dass der Verlust Kohlenstoff war. Die Graphitschuppen, durch eine Auflösung von Aetznatron von der gallertartigen Kieselerde befreit und wie Graphit nach der Angabe im Anfange dieser Abhandlung analysirt, hatten dieselbe Zusammensetzung wie der Graphit (B).

Ich muss hier bemerken, dass bei den von der Aussenseite derselben Eisenmasse abgebrochenen Stücken blos Spuren von Schwefel entdeckt werden konnten, dass ferner das daraus nach meinem Puddlingsverfahren bereitete Schmiedeeisen ausserordentlich weich war und die Eigenthümlichkeit hatte, sich so leicht schweissen zu lassen, dass daraus bereitete Eisenbleche so fest zusammenhingen, wenn man sie etwas zu sehr erhitzte, dass es unmöglich wurde, sie von einander zu trennen. Aber die grosse Menge von Silicium, die in diesem Eisen sich befand, war für die Sohle und die Seiten des Puddlingsofens ausserordentlich zerstörend.

Wir wollen jetzt zu dem Rückstande vom Eisen (B), welches weisses walliser Eisen ist, zurückkehren. Dieser Rückstand wog 6,77 Gr. und hatte eine dunkelbraune Farbe und einen sehr starken unangenehmen Geruch, welcher dem aus dieser Art von Gusseisen erhaltenen Wasserstoffe eigenthümlich ist. Er wurde von dem Magnet stark angezogen und es konnten blos Spuren von Aluminium gefunden werden.

3,13 Gr. des getrockneten Rückstandes, behutsam in einem gewogenen Platintiegel erhitzt, fingen am Rande ringsum zu glühen an, ehe der Tiegel rothglühend wurde, und das Glühen verbreitete sich von da sehr langsam nach dem Mittelpuncte zu. Der Platintiegel wurde jetzt von dem Feuer entfernt, mit seinem Deckel bedeckt und neben concentrirter Schwefelsäure

unter einer Glasglocke erkalten gelassen. Sein Gewicht hatte um 0,08 Gran zugenommen und seine braune Farbe hatte sich in die schwarze verwandelt. Nachdem der Tiegel wieder über die Lampe gebracht und 10 Minuten lang in Rothgluth erhalten worden war, so verwandelte sich seine schwarze Farbe in eine schmuzig hellrothe,

sein Gewicht nahm zu um	0,27
nach einer dritten Wiederholung des Glühens	0,02
nach einer vierten	0,03
nach einer fünften	0,00
	0,42.

Die ganze Zunahme von 6,77 Gr. würde daher 0,9084 betragen.

Der Magnet wirkte immer noch so stark auf den Rückstand wie vor dem Glühen. Als ein Theil dieses Pulvers, 3,55 Gr., mit Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. in demselben Tiegel erhitzt wurde, blieb ein graues Pulver zurück, welches dunkelschwarze und weisse Flecken eingemengt zeigte, und wog 0,290 Gr. Nach dem Glühen hatte es um 0,028 Gr. zugenommen und wurde vollkommen weiss.

Es bestand gänzlich aus Kieselerde, auf die ich 0,1528 Silicium rechne. Da die schwarzen Flecken verschwanden und es um 0,028 Gr. während des Glühens an Gewicht zunahm, so können wir schliessen, dass die schwarzen Flecken aus Silicium bestanden, welches während des Processes sich zu Kieselerde oxydirt hatte.

Die Auflösung hatte ein grünlich-gelbes Aussehen, und nachdem sie durch Abdampfen concentrirt und mit destillirtem Wasser verdünnt worden war, wurde sie mit kohlensaurer Magnesia gemischt. Der Niederschlag löste sich in Chlorwasserstoffsäure auf, wurde wieder durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt und gab 2,50 Eisenoxyd = 1,7335 metallisches Eisen. Es konnte kein Mangan entdeckt werden.

Die filtrirte Flüssigkeit hielt jetzt Eisenoxydul aufgelöst. Mit Salpetersäure digerirt, mit Ammoniak gefällt, geglüht, wieder aufgelöst und von Magnesia befreit, gab sie Eisenoxyd = 1,100 = 0,8901 metallisches Eisen. Dieses Verfahren, das Eisenoxydul vom Eisenoxyd zu trennen, ist nicht ganz genau, und ich erwähne diesen Theil des Processes blos, um zu zei-

gen, dass das Eisen selbst nach dem Glühen als mit Oxyd gemengtes Oxydul zurückblieb. Als ich die Menge des in diesen Auflösungen enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds so genau wie möglich bestimmt hatte, indem ich das Eisenoxyd durch eine Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelte, und die Menge des abgeschiedenen Schwefels u. s. w. in einem Theile der Auflösung bestimmte und einen andern Theil mit flüssigem aufgelöstem Natrium-Goldchlorid mischte, liess sich aus der Menge des reducirten Goldes die Menge des Eisenoxyduls sehr leicht berechnen, und ich erhielt grösstentheils Zahlen, welche sich einer etwas seltsamen Formel $3\dot{F} + 2\ddot{F}$ näherten. Der durch das entweichende Wasserstoffgas entzogene Kohlenstoff beträgt weit weniger als man allgemein behauptet, und jedes Atom des auf diese Weise verflüchtigten Kohlenstoffes wird zugleich durch Sauerstoff oder zuweilen durch Wasserstoff ersetzt.

Der zurückbleibende Theil des braunen Pulvers = 3,39 wurde gleichfalls in einen Platintiegel gebracht, wie der erste über einer Spirituslampe erhitzt, bis er am Rande ringsum zu glühen anfing, und wurde dann schnell von dem Feuer entfernt. Die zuerst glatte Oberfläche des Pulvers auf dem Boden des Tiegels hatte jetzt kleine Risse, durch die das Innere des glühenden Pulvers einige Zeit gesehen werden konnte. Seine Farbe wurde nach dem Erkalten dunkler, es hatte aber an Gewicht weder zugenommen noch verloren.

Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gew. griff dieses Pulver nicht sichtlich an. Aber beim Erhitzen in einem Sandbade wurde die Wirkung der Säure auf einmal sehr lebhaft. Es entwickelte sich eine grosse Menge von Wasserstoffgas, das etwas von dem wohlbekannten Geruche hatte, und ein sammetartiger schwarzer Rückstand von etwas öligem Aussehen blieb zurück.

Sein Gewicht betrug 0,75 Gr. und es hatte daher in der Säure 2,64 Gr. verloren.

Während des Glühens gab es sehr dichte Dämpfe aus und hatte seine dunkelschwarze Farbe in eine schmuzige röthlich-weisse umgewandelt. Es hatte blos 0,051 Gr. verloren, ungeachtet der dem Anscheine nach starken Entwickelung von Gasen, und wir müssen daher schliessen, dass der schwarze Rück-

stand Silicium enthielt, das in Austausch gegen die kohlige Substanz Sauerstoff aus der Luft aufnahm.

Durch Chlorwasserstoffsäure und bernsteinsaures Ammoniak wurde Eisen nebst einer Spur von Mangan abgeschieden = 0,32 Gr. = 0,2219 Gr. metallisches Eisen, und Kieselerde = 0,332 Gr. = 0,1595 Gr. Silicium.

Der ölige Rückstand enthielt daher in 0,6989 Gr.:

Eisen	0,2219	oder Eisenoxyd	0,3200
Silicium	0,1595	oder Kieselerde	0,3320
			0,6520.

Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, aus der das eben erwähnte weisse Pulver zurückblieb, war farblos wie Wasser. Nach dem Oxydiren durch Salpetersäure wurde Eisenoxyd abgeschieden = 3,12 Gr., nämlich Eisen 2,163408 und Sauerstoff 0,956592. Eisenoxyd wurde von der Kieselerde abgeschieden = 0,32 Gr. Das in der Flüssigkeit enthaltene Eisenoxyd betrug daher, wie wir sehen, 3,12 Gr. Dagegen betrug der Verlust des Eisens bei dieser Behandlung mit Säuren blos 2,64. Das Eisen konnte daher weder als Oxydul noch als Oxyd in dem Rückstande sein.

Nun wog der erste Rückstand vor dem Glühen 3,13, nach dem Glühen 3,55 und enthielt daher:

Kieselerde	0,265
Silicium	0,025
	0,290
Verlust des Eisenoxyduls	3,260
	3,550 Gr.,

welches das Gewicht des zuvor erwähnten Rückstandes ist.

Betrachten wir jetzt die Menge Eisen und Sauerstoff bei der ersten Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd, so finden wir:

		Oxyd:	
Eisen	1,7335	Sauerstoff	0,766500
		Oxydul:	
Eisen	0,5869	Sauerstoff	0,173050
Totalbetrag	2,3204	Totalbetrag	0,939550
Silicium			0,127306
Desgleichen gemengt mit dem Rückstande			0,025000
			0,152306

Latus (Sauerst.)	0,939550
Sauerstoff	0,137694
Totalbetrag des Sauerstoffes vor dem zweiten Glühen	1,077244
Sauerstoff nach dem zweiten Glühen	0,028000.
Wir haben daher:	
metallisches Eisen	2,320400
Silicium	0,152306
	2,472706
Sauerstoff	1,077244
Zunahme während des Glühens	0,420000
Unterschied	0,657244
Pulver, vor dem Glühen gewogen, wie bereits angegeben ist	3,130000
Menge der Basen	2,472706
	0,657294.

Die Differenz muss dem verflüchtigten Kohlenstoffe, Wasserstoffe und Stickstoffe zugeschrieben werden.

Wenn wir diese Differenz mit der Differenz zwischen der wirklichen Zunahme des Pulvers während des Glühens und dem berechneten Sauerstoffe vergleichen, so finden wir:

die erste Differenz	0,657294
die letzte Differenz	0,657244
	0,000050 Gr.

Diese Differenz ist so ausserordentlich gering, dass wir den berechneten Sauerstoff blos als die wirkliche, an die Stelle von 0,65729 Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgenommene Menge betrachten können. Die Zunahme konnte daher blos 0,420000 betragen, da die zurückbleibende Menge des absorbirten Sauerstoffes = 0,657244 durch die 0,657294 verbrannten Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgewogen wurde.

Der schwarze Rückstand von dem zweiten Theile des Pulvers, welcher, wie bereits angegeben wurde, 3,39 Gr. wog, war gleich 0,75. Der Verlust betrug daher bei 3,39 Gr. 2,64 und bestand aus Eisen und Eisenoxyd.

Wenn wir aus der hypothetisch angenommenen Menge Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in dem ersten Theile des Pulvers verhältnissmässig dieselbe Menge für den zweiten Theil des Pulvers berechnen, so müssten wir alsdann auf 3,39 Gr.

Rückstand 0,71188 Gr. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff haben.

Nehmen wir daher an, dass der schwarze Rückstand blos Silicium enthält und Eisen in oxydirtem Zustande, so erhalten wir, wie bereits angegeben ist:

Silicium	0,1595
Eisenoxyd	0,3200
	0,4795.

Diese Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des Rückstandes = 0,7500, welche sich auf 0,2705 beläuft, können wir als Kohlenstoff betrachten.

Nun berechneten wir die Menge des Kohlenstoffes zu 0,71188; da wir aber blos 0,2705 Gr. Kohlenstoff finden, so muss die Differenz = 0,7118 — 0,2705 = 0,44138 Kohlenstoff durch eine gleiche Menge von Sauerstoff aufgewogen worden sein, um Eisenoxydoxydul auf folgende Weise zu bilden:

Sauerstoff	0,44138
Eisen	1,12268
Eisenoxydoxydul	1,26406
Zurückbleibendes Eisen	1,040728.
Die Zahl	2,604788

ist daher der berechnete Verlust. Der wirkliche Verlust war dagegen, wie bereits erwähnt ist, = 2,64. Der Unterschied zwischen dem Versuche und der Berechnung beträgt daher blos 0,035212.

(Schluss folgt.)

LXIII.

Ueber die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd.

Von

ADOLPH ROSE.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus Pogg. Ann. Bd. L.)

In neueren Zeiten kommt oft eine Schwefelsäure im Handel vor, die mehr oder weniger mit einer der Oxydationsstufen des Stickstoffes verunreinigt ist und die, mit einer Auflösung von Eisenvitriol versetzt, theils eine dunkelrothe, theils eine tief

braunschwarze Färbung giebt. Man betrachtet sie gewöhnlich als mit Salpetersäure verunreinigt, die theils durch Zersetzung der sich häufig oder fast immer in den Bleikammern in grösserer oder geringerer Menge bildenden weissen Krystalle, theils durch Oxydation der salpetrigen Säure in den Kammern entstehen soll. Jene Krystalle bestehen nämlich, nach Gaultier de Claubry und Henry, aus Schwefelsäure, salpetriger Säure und Wasser, und sollen beim Auflösen im Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und entweichendes Stickstoffoxyd zerlegt werden.

Dieser, wenn gleich geringe Gehalt an Salpetersäure in der käuflichen englischen Schwefelsäure ist namentlich sehr nachtheilig bei der Bereitung der Salzsäure, indem man bei Anwendung einer solchen Schwefelsäure stets eine chlorhaltige Salzsäure erhält.

Um die Schwefelsäure von der Salpetersäure und dem schwefelsauren Bleioxyd zu reinigen, unterwirft man sie gewöhnlich der Destillation. Bei der Destillation einer mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine starke Färbung gebenden Schwefelsäure wechselte ich, so wie einige Unzen übergegangen waren, die Vorlage, indem, wie fast alle Lehrbücher *) angeben, in dieser das Wasser und die Salpetersäure enthalten sein soll. Zu meinem Erstaunen fand ich aber sowohl dieses als das folgende Destillat frei von jeder Spur von Salpetersäure oder von einer andern Oxydationsstufe des Stickstoffes, dagegen den Rückstand in der Retorte bedeutend mehr mit einer derselben verunreinigt, eine Thatsache, auf die, wie ich später fand, Barruel **) schon aufmerksam gemacht und die Wakkenroder ***) bestätigt hat. Bei einer andern Destillation, wobei ich 4 Pfd. derselben Säure anwandte, bekam ich dasselbe Resultat, indem ich etwas über 1½ Pfd. ganz reine Säure überdestillirte.

Ich versetzte darauf 4 Pfd. reine Schwefelsäure mit 4 Unzen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und unterwarf sie der

---

*) Geiger's Pharmacie, neueste Ausgabe, S. 273. — Mitscherlich's Chemie, S. 480.

**) Centralblatt 1836. S. 314.

***) Ann. der Pharm. Bd. XVIII. S. 153.

Destillation, wobei ich nur die Vorsicht brauchte, dass ich sehr häufig die Vorlagen wechselte. Die ersten 3 Unzen des Destillats waren sehr wässrig und enthielten viel Salpetersäure und wenig Schwefelsäure; die darauf folgenden 2 und 3 Unzen bestanden fast nur aus Schwefelsäure, die wenig Salpetersäure enthielt; die dann übergehenden 2 Unzen enthielten nur noch eine Spur von Salpetersäure; worauf ein Pfund und einige Unzen Schwefelsäure überdestillirte, die vollkommen rein war. Dann ging wieder eine Säure über, die Spuren von einer der Oxydationsstufen des Stickstoffes enthielt, worauf die Destillation unterbrochen wurde.

Der Rückstand in der Retorte war gelblich gefärbt, entwickelte, mit Wasser gemischt, Stickstoffoxyd, das sich bei Berührung mit atmosphärischer Luft in salpetrige Säure verwandelte. Um diess deutlicher zu sehen, wurde etwas der Säure unter einen mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder gebracht, der sich dann mit einem farblosen Gase füllte, das durch Hinzufügung von Luft roth wurde, also Stickstoffoxyd war. Der Rückstand verhielt sich überhaupt gegen Reagentien ganz so wie die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Stickstoffoxyds von H. Rose *) in Schwefelsäure, weshalb ich auf die Vermuthung kam, dass er vielleicht eine ähnliche Verbindung sei, eine Ansicht, die durch spätere Versuche vollkommen bestätigt zu sein scheint.

Um sicher zu sein, dass in dem Rückstande von der Destillation Stickstoffoxyd, und nicht, wie es auch hätte sein können, salpetrige Säure und etwas Salpetersäure enthalten ist, verdünnte ich eine halbe Unze desselben so lange mit Wasser, als noch ein Entweichen von Stickstoffoxyd stattfand, theilte darauf die Flüssigkeit in 2 gleiche Theile, setzte zu der einen Hälfte einen Tropfen Salpetersäure und kochte beide Theile gleich lange, ungefähr einige Augenblicke. Der mit Salpetersäure versetzte Theil, mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, zeigte eine sehr starke dunkle Färbung; der andere Theil dagegen, auf dieselbe Weise behandelt, zeigte sie durchaus nicht. Wäre in dem Rückstande salpetrige Säure enthalten gewesen,

*) Poggend. Ann. Bd. XLVII. S. 605.

so hätte sich durch Verdünnung mit Wasser Salpetersäure bilden müssen und ich hätte in der gekochten Flüssigkeit eine Reaction auf Salpetersäure erhalten müssen. Auf diese Weise habe ich später immer geprüft und sie für die beste befunden, um zu untersuchen, ob Stickstoffoxyd oder salpetrige Säure in der Schwefelsäure mit derselben verbunden ist.

Schwefelsaures Eisenoxydul ist ein ganz vorzügliches Reagens für die geringsten Spuren von Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, doch ist es durchaus nothwendig, stets eine bedeutende Menge reiner Schwefelsäure hinzuzusetzen, indem sonst leicht kleine Spuren übersehen werden können.

Stickstoffoxyd und salpetrige Säure kann man sehr gut in der concentrirten Schwefelsäure von der Salpetersäure durch Hinzufügung einer verdünnten Auflösung von saurem chromsaurem Kali unterscheiden, denn beide reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd, während sie selbst sich in Salpetersäure verwandeln. Die Flüssigkeit wird dadurch grün gefärbt, nur ist es nothwendig, die verdünnte Auflösung des sauren chromsauren Kali's tropfenweise hinzuzusetzen, indem sonst die grüne Farbe durch den Ueberschuss des hinzugefügten Reagens verdeckt werden kann. Salpetersäure kann natürlich nicht reducirend auf die Chromsäure des sauren chromsauren Kali's wirken. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali kann man nicht anwenden, da diese durch starke Säuren verändert wird; ganz vorzüglich ist sie aber als Reagens, wenn man die Schwefelsäure vorher ungefähr mit 6 Theilen Wasser verdünnt hat. Mischt man Schwefelsäure mit reiner destillirter Salpetersäure, verdünnt sie mit 6 Th. Wasser und fügt, nachdem sie vollständig erkaltet ist, einige Tropfen von einer Auflösung von übermangansaurem Kali hinzu, so wird diese durchaus nicht entfärbt. Verdünne ich den Rückstand von der Destillation, der, wie ich es wahrscheinlich gemacht habe, aus einer Auflösung von schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure besteht, mit 6 Th. Wasser, so wird die Auflösung von übermangansaurem Kali dadurch entfärbt. Erhitze ich die verdünnte Flüssigkeit nur einen Augenblick, so dass mir in derselben schwefelsaure Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure noch Stickstoffoxyd anzeigt, so entfärbt sie auch noch die Auflösung des übermangansauren Kali's. Erhitze ich länger, so giebt schwefelsaure

Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure in ihr keine Färbung mehr, und ein Tropfen einer Auflösung von übermangansaurem Kali wird nicht mehr entfärbt.

Wackenroder *) schlug vor, zu der concentrirten oder verdünnten Schwefelsäure eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd zu setzen, das bei Gegenwart von Salpetersäure nicht, bei der von Stickstoffoxyd und salpetriger Säure sogleich entfärbt wird; doch ist die Auflösung des übermangansauren Kali's viel empfindlicher.

Ein Theil des Rückstandes von der Destillation der Schwefelsäure mit Salpetersäure wurde in einer kleinen Retorte über der Spirituslampe destillirt, mit der Vorsicht, dass das übergehende Destillat häufig abgenommen und geprüft wurde. Zuerst destillirte eine Schwefelsäure über, die sehr wenig Stickstoffoxyd enthielt, doch vermehrte sich der Gehalt desselben bei den folgenden Destillaten immer mehr und mehr, und das letzte Destillat war eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure, die sich ganz so gegen Reagentien verhielt wie die später zu erwähnende Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure. In der Retorte blieb nur eine Spur schwefelsaures Bleioxyd zurück. Das letzte Destillat war weiss, wurde beim Erhitzen gelb und beim Verdünnen mit Wasser grün, blau und endlich farblos unter Entwikkelung von vielem Stickstoffoxyd.

Ich versuchte darauf eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit wasserhaltiger Schwefelsäure direct darzustellen. Leitete ich über Chlorcalcium getrocknetes Stickstoffoxyd in englische destillirte Schwefelsäure, die in ein grosses Gefäss gethan war, aber so, dass der Zutritt der Luft verhindert war, so fand, wenn die Entwickelung nicht zu stürmisch geschah, eine rasche Absorption statt und es konnte keine entweichende Gasart bemerkt werden; nur wenn die Entwickelung zu stürmisch geschah, entwich Stickstoffoxyd. Es bildete sich gleich an den Wänden des Gefässes ein krystallinischer Anflug, der aber wieder verschwand, wenn das Glas geschüttelt wurde, wobei er von der Säure aufgelöst ward. Bei längerem Hineinleiten wurde

*) Ann. der Pharm. Bd. XVIII. S. 154.

die Flüssigkeit lila, dann schwach blau und zuletzt schön dunkelblau, ohne dass eine Erhöhung der Temperatur bemerkt werden konnte. Die Flüssigkeit wurde immer dicker und floss beim Schütteln des Gefässes wie ein dicker Sirup an den Wänden desselben herunter; beim Schütteln wurde sie in eine weisse schaumige Masse verwandelt, die aber beim Stehenlassen wieder in den blauen Sirup zerfloss. Durch fortgesetztes Hineinleiten von Stickstoffoxyd wurde sie endlich in eine feste, weisse, krystallinische Masse verwandelt, die bei gelinder Hitze ohne Zersetzung schmolz und beim Erkalten wieder erstarrte.

Leitete ich nicht über Chlorcalcium getrocknetes Stickstoffoxyd in englische Schwefelsäure, so fand freilich eine kleine Erwärmung statt, doch schienen sich dann die Krystalle schneller zu bilden, so dass es scheint, dass ein wenig Wasserdampf die Bildung derselben begünstigt.

Wurde diese krystallinische Salzmasse in einem trocknen Glase nach und nach mit Wasser versetzt, so entwickelte sich Stickstoffoxyd und es bildete sich, je nach der Wassermenge, eine grüne, blaue und endlich farblose Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die krystallinische Salzmasse unzersetzt auf, und unterwirft man die Auflösung der Destillation, so geht zuerst die überschüssige Schwefelsäure, mit etwas schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt, über, und darauf destillirt die concentrirte Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure über, die unzersetzt mehrmals destillirt werden kann. Diese Auflösung sowohl wie die krystallinische Salzmasse wurde auf Salpetersäure und salpetrige Säure auf die vorhin beschriebene Weise untersucht, es konnte aber keine Spur derselben entdeckt werden. Zum Gegenversuche wurde natürlich hier auch, wie später immer, die Hälfte der verdünnten Auflösung mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt und beide Theile gleich lange gekocht. In dem mit Salpetersäure versetzten Theile erhielt ich natürlich durch Schwefelsäure und Eisenvitriollösung eine tief braunschwarze Färbung, im andern Theile durchaus nicht.

Das schwefelsaure Stickstoffoxyd wird durch Wasser freilich eben so schnell zersetzt wie die Auflösung desselben in Schwefelsäure, doch scheint in der Kälte die Zersetzung nicht vollständig zu geschehen; nimmt man aber viel Wasser zur Verdün-

nung und kocht länger, so entweicht endlich jede Spur von Stickstoffoxyd. So lange aber in der Auflösung noch durch Schwefelsäure und Eisenvitriollösung eine der Oxydationsstufen des Stickstoffes nachgewiesen wird, wird auch noch eine Auflösung von übermangansaurem Kali durch dieselbe entfärbt.

Die von H. Rose dargestellte Verbindung von Stickstoffoxyd mit wasserfreier Schwefelsäure verhält sich nach meinen damit angestellten Versuchen eben so. Beim Verdünnen mit Wasser findet unter Entwickelung von Stickstoffoxyd dasselbe Farbenspiel statt, und wird die verdünnte Auflösung einige Augenblicke gekocht, so entweicht alles Stickstoffoxyd und in der gekochten Flüssigkeit zeigt Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure keine Salpetersäure an. Auch hier wird das schwefelsaure Stickstoffoxyd vollständiger bei Gegenwart von englischer Schwefelsäure zersetzt. Wurde die krystallinische Masse mit vielem Wasser verdünnt und ohne Schwefelsäure nur einen Augenblick erhitzt, so wurde sie freilich durch Eisenvitriollösung und Schwefelsäure noch gefärbt, dann entfärbte aber die erkaltete Flüssigkeit auch noch eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali; so wie diese nach längerem Kochen von der erkalteten Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde, wurde auch durch Eisenvitriollösung und Schwefelsäure keine Reaction mehr erhalten.

Da diese Krystalle sich ganz so verhielten wie die, welche bei der Bildung der englischen Schwefelsäure sich erzeugen, so wie die, welche durch Hineinleiten von salpetriger Säure in Schwefelsäurehydrat entstehen und die, wie schon erwähnt, nicht aus Stickstoffoxyd, Schwefelsäure und Wasser, sondern aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser bestehen sollen, so stellte ich diese dar.

Zu diesem Zwecke leitete ich in eine geräumige Flasche, die eine Unze destillirte englische Schwefelsäure enthielt und luftdicht mit einer pneumatischen Wanne verbunden war, salpetrige Säure hinein, die ich durch Kochen von 1 Th. Stärke mit 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. (nach Liebig's Methode) erhielt. Die Luft in der Flasche wurde gleich dunkelroth gefärbt und die fortgehende Gasart wurde aufgefangen, bestand aber grösstentheils aus Kohlensäure, die sich gleichzeitig mit der salpetrigen Säure durch Einwirkung der Salpe-

tersäure auf Stärke erzeugt hatte. Da meine Erwartung, dass sich Sauerstoff entwickeln würde, nicht in Erfüllung ging, so stellte ich nach einer halben Stunde das Durchleiten ein. Es hatte sich eine gelblich-grüne Flüssigkeit gebildet. Wurde ein Theil derselben mit vielem Wasser verdünnt, so entwickelte sich viel Stickstoffoxyd; die verdünnte Flüssigkeit, theils mit Schwefelsäure versetzt, theils ohne dieselbe, wurde sehr lange gekocht, wobei das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, aber dessen ungeachtet erhielt ich stets durch Hinzufügung von reiner Schwefelsäure und Eisenvitriollösung eine starke braune Färbung, während die Auflösung von übermangansaurem Kali durchaus nicht mehr entfärbt wurde.

Die fest verschlossene Flüssigkeit erstarrte nach einigen Stunden beim Schütteln und schied sich darauf in eine weisse krystallinische Masse und in eine darüberstehende gelbliche Flüssigkeit, die durch einen Glastrichter mit Glasstab von der krystallinischen Masse getrennt wurde; die krystallinische Masse wurde über Schwefelsäure auf einem Thonsteine getrocknet. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt viel schwefelsaures Stickstoffoxyd in Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst; wurde sie mit vielem Wasser verdünnt und noch so lange gekocht, das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so erhielt ich durch Eisenvitriollösung und Schwefelsäure eine starke tiefbraune Färbung, während eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali nicht entfärbt wurde. Die krystallinische getrocknete Masse gab beim Verdünnen mit Wasser unter Entwickelung von Stickstoffoxyd die oft erwähnten Farbenveränderungen, verhielt sich wie das schwefelsaure Stickstoffoxyd, nur wurden in der gekochten verdünnten, wässrigen Auflösung stets Spuren von Salpetersäure aufgefunden; doch rührte diese kleine Spur wohl nur von anhängender Mutterlauge her, von der es nicht zu trennen ist. Es scheint die salpetrige Säure beim Durchleiten durch Schwefelsäure in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzt worden zu sein; ersteres hat sich mit der Schwefelsäure verbunden, während die gebildete Salpetersäure in grosser Menge in der Mutterlauge vorhanden war. Es geht hieraus wohl hervor, dass die auf diese Weise gebildeten Krystalle entweder durch Salpetersäure oder durch salpetersaures Stickstoffoxyd verunreinigt sind.

Ich stellte nun noch diese Krystalle dadurch dar, dass ich schweflige Säure und Stickstoffoxyd in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten grossen Kolben leitete, in den ich durch eine Glasröhre etwas Wasser hineinspritzen, auch Luft hineinblasen konnte. Bei Gegenwart von etwas Wasser und einem Ueberschusse von Stickstoffoxyd bildeten sich sogleich die Krystalle und bedeckten theils die inneren Wände des Kolbens, theils zeigten sie sich in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich. Wurden sie mit Wasser zersetzt, so entwickelte sich reichlich Stickstoffoxyd; wurde diese Auflösung aber mit Schwefelsäure und Wasser gekocht und dann mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, so zeigte sich keine Reaction auf Salpetersäure; diese hätte aber nothwendiger Weise stattfinden müssen, bestände diese krystallinische Masse aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser. Auch hier theilte ich die Auflösung in 2 Theile und versetzte den einen Theil mit einer Spur Salpetersäure, kochte den mit Salpetersäure versetzten Theil sogar etwas länger, wo ich dann eine deutliche Reaction auf Salpetersäure in dem mit ihr versetzten Theile bekam, während der andere Theil durchaus keine zeigte. Auch hier habe ich nicht unterlassen, die verdünnten gekochten Auflösungen nach dem Erkalten mit einer Auflösung von übermangansaurem Kali zu versetzen, und mich so unzweideutig überzeugt, dass keine Salpetersäure durch Verdünnung mit Wasser gebildet war, diese Krystalle also auch nicht aus salpetriger Säure und Schwefelsäure, sondern aus einer Verbindung von Schwefelsäure mit Stickstoffoxyd und Wasser bestehen.

Bläst man aber, nachdem die Operation beendigt und der Kolben noch mit Stickstoffoxyd erfüllt ist, so lange atmosphärische Luft hinein, bis der Kolben wieder farblos ist, so erhält man freilich in der Auflösung nach dem Kochen eine kleine Reaction auf Salpetersäure, die aber gewiss wohl nur davon herrührt, dass das im Kolben befindliche Wasser die gebildete salpetrige Säure auflöst. Es wurde hierbei auf die frühere Weise geprüft.

Diese Krystalle sind es auch, die sich in den Bleikammern bei Bereitung der englischen Schwefelsäure bilden, und sie werden sich immer bilden, wenn ein Ueberschuss von Stickstoff-

oxyd gegen atmosphärische Luft und schweflige Säure sich in denselben befindet, indem ein Theil des Stickstoffoxyds sich dann nur in salpetrige Säure verwandelt, diese die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, die sich dann gleich mit dem Stickstoffoxyd verbindet; ja sie werden sich auch beim Ueberschusse von salpetriger Säure und atmosphärischer Luft bilden, indem die gebildete Schwefelsäure die salpetrige Säure in Stickstoffoxyd, womit sie sich verbindet und in Salpetersäure zerlegt. Es ist deshalb nothwendig, will man die Erzeugung dieser Krystalle bei der Bereitung der Schwefelsäure vermeiden, darauf zu sehen, dass stets schweflige Säure in gehöriger Menge in der Kammer vorhanden ist.

Die quantitative Analyse dieser Krystalle, so wie der, die durch Hineinleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure entstehen und die mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, behalte ich mir vor, in einer späteren Abhandlung mitzutheilen.

Die Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure verhält sich so analog der rothen rauchenden Salpetersäure, dass es wohl nicht unwahrscheinlich ist, dass letztere besser als eine Auflösung von salpetersaurem Stickstoffoxyd in Salpetersäure zu betrachten ist, wofür auch wohl die Thatsache von Gay-Lussac spricht, dass durch Vermischen der rothen rauchenden Salpetersäure mit rauchender Schwefelsäure Krystalle entstehen, die wohl unstreitig schwefelsaures Stickstoffoxyd sind. Destillirt man die Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure, so geht, wie erwähnt, zuerst die überschüssige Schwefelsäure über und dann diese concentrirte Auflösung, die ohne Zersetzung mehrmals destillirt werden kann. Erhitzt, wird diese concentrirte Auflösung gelb; wird sie mit Wasser verdünnt, so wird sie unter Entwickelung von Stickstoffoxyd, je nach der Wassermenge, wie die rauchende Salpetersäure, in eine grüne, blaue und farblose Flüssigkeit verändert. Sie, so wie die rothe rauchende Salpetersäure, können durch blosse Verdünnung mit Wasser nicht vollständig zerlegt werden; denn die verdünnten Auflösungen beider, noch so lange aufbewahrt, entfärben die Auflösung des übermangansauren Kali's. Durch's Erhitzen wird aber aus beiden Verdünnungen das Stickstoffoxyd ausgetrieben, nur bei der rauchenden Salpetersäure schneller. Sie, so wie die rothe rauchende Salpeter-

säure, können durch blosses Hineinleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure oder Salpetersäure dargestellt werden.

Berzelius *) hält es für eben so wahrscheinlich, die rauchende Salpetersäure als eine Auflösung einer Verbindung von Stickstoffoxyd mit Salpetersäure, als einer von salpetriger Säure mit Salpetersäure in überschüssiger Salpetersäure zu betrachten, und erstere Ansicht erhält dadurch, dass bei der Schwefelsäure eine ähnliche Verbindung existirt, wohl grössere Wahrscheinlichkeit.

Es schien mir nun noch interessant, zu untersuchen, wie es kommt, dass jetzt oft die Schwefelsäure mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt ist; denn eine Verunreinigung mit Salpetersäure findet sich wohl nur selten. Ich verdünnte reine englische Schwefelsäure so lange mit Wasser, bis sie ein spec. Gew. von 1,2 hatte (von welcher Concentration sie gewöhnlich aus den Bleikammern abgelassen wird), und versetzte einen Theil derselben mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd, einen Theil mit einer Auflösung desselben in Schwefelsäure, einen Theil mit reiner Salpetersäure und einen Theil mit rauchender Salpetersäure. Darauf erhitzte ich jeden Theil besonders in einer Retorte so lange, bis Schwefelsäure überdestillirte, wobei ich immer im Rückstande reine Schwefelsäure behielt; jedoch musste ich, namentlich beim Zusatze von Salpetersäure, so lange erhitzen, dass die zurückbleibende Schwefelsäure ein spec. Gew. von 1,84 hatte. Selbst wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Salpetersäure mengt und das Gemisch bei sehr gelinder Hitze erhitzt, erhält man im Rückstande fast reine Schwefelsäure. Mengt man die concentrirten reinen Säuren mit einander, so dass keine Erwärmung stattfindet, und lässt das Gemenge mehrere Wochen stehen, so scheint auch keine Zersezzung stattzufinden; mengt man grössere Quantitäten schnell, so bildet sich eine Spur schwefelsaures Stickstoffoxyd, was wohl von der Erwärmung herrührt. Erhitzt man das Gemenge aber schnell in einer Retorte, so erfolgt eine Zersetzung, der Hals der Retorte füllt sich mit rothen Dämpfen und es destillirt zuerst eine salpetersäurehaltige, dann eine reine Schwefelsäure

*) Berzelius's Lehrbuch der Chemie. II. Th. S. 40.

über, und im Rückstande bleibt Schwefelsäure, die schwefelsaures Stickstoffoxyd aufgelöst enthält. Ist die Schwefelsäure durch organische Substanzen gefärbt und entfärbt man sie so, dass man sie erhitzt und tropfenweise Salpetersäure hinzufügt, so wird sie durch schwefelsaures Stickstoffoxyd verunreinigt.

Hiernach müsste die Schwefelsäure frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffes im Handel vorkommen, wenn sie ein spec. Gew. von 1,84 hat, von welcher Stärke sie jedoch selten vorkommt, und nur mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt sein, wenn sie durch Salpetersäure entfärbt ist. In neueren Zeiten wird die Schwefelsäure in Blasen aus Platin concentrirt, die so eingerichtet sind, dass fortwährend verdünnte Schwefelsäure zu der concentrirteren fliesst, und diess ist vielleicht Ursache, dass sich dann schwefelsaures Stickstoffoxyd bildet, das dann nicht mehr abdestillirt.

Barruel *) hat vorgeschlagen, die unreine Schwefelsäure über Schwefel bei 200° C. zu digeriren, um die Säuren des Stickstoffes zu zerstören, und dann zu destilliren. Destillirt man aber die Säure, so ist diess überflüssig, denn selbst, wenn die Schwefelsäure Salpetersäure enthalten sollte, erhält man durch Destillation eine reine Säure, die man selbst, wie ich erwähnt habe, noch erhält, wenn 1 Pfd. Schwefelsäure mit einer Unze Salpetersäure versetzt wird, eine Verunreinigung, die wohl nie im Handel vorkommt; nur ist es nothwendig, die Vorlage öfters zu wechseln. Enthält die Schwefelsäure schwefelsaures Stickstoffoxyd, so destillirt gleich eine reine Säure über.

Um sich eine reine Schwefelsäure zur Bereitung der Salzsäure zu verschaffen, braucht man nur dieselbe, gleich, ob sie schwefelsaures Stickstoffoxyd oder Salpetersäure enthält, mit 2 Theilen Wasser zu vermischen und sie dann so lange in einer Retorte zu erhitzen, bis Dämpfe von Schwefelsäure übergehen, wobei man zugleich den Vortheil hat, dass die Säure ein spec. Gew. von 1,85 hat.

Bei der Destillation der Schwefelsäure sind viele Vorsichtsmaassregeln vorgeschlagen, um das stossweise Kochen der Säure und das dadurch bedingte Zersprengen des Retortenhal-

*) Centralblatt 1836. S. 315.

ses zu vermeiden, doch sind bei vorsichtiger gleichmässiger Feuerung die meisten, selbst der Platindraht, überflüssig, und ich habe zuletzt immer ohne diesen, selbst auf freiem Feuer, die Schwefelsäure destillirt, ohne je eine verunglückte Destillation erlitten zu haben. Durchaus nothwendig ist es aber, dass der Hals der Retorte nicht zu lang und so weit als möglich ist, und dass die Vorlage nicht unmittelbar auf dem Retortenhalse liegt, sondern durch einen Platindraht von demselben getrennt ist, und dass man ein gleichförmiges Feuer unterhält, was durch Feuern mit Kohlen am besten zu erreichen ist. Man füllt die Retorte zu 2 Drittel mit Schwefelsäure, legt sie mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln in die Sandkapelle und feuert zuerst stark, bis von der Säure starke Nebel aufsteigen; dann mildert man das Feuer, wobei die Säure in ein gelindes Kochen kommt, und unterhält nun gleichmässig das Feuer, wobei nur zu beobachten ist, dass die Säure nicht aus dem Kochen kommt. Sollte diess aber geschehen, so braucht man freilich nicht die Destillation zu unterbrechen, muss aber das Feuer sehr vorsichtig verstärken, damit die Säure nicht plötzlich in ein zu stürmisches Kochen geräth.

LXIV.

Ueber das Oel aus dem Esdragon, der Sabina, das Cinnhydramid und das Campherbromür.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. T. X. pag. 531.)

Das Esdragonöl kocht bei 206°, sein spec. Gew. ist 0,945. Die Dichtigkeit des Dampfes beträgt 6,157.

Seine Formel ist $C_{24}H_{32}O_2$; sie stellt 4 Volumina des Dampfes dar.

$$\begin{aligned} 24\ C &= 24 \times 0{,}8428 = 20{,}2272 \\ 32\ H &= 32 \times 0{,}0688 = 2{,}2016 \\ 2\ O &= 2 \times 1{,}1026 = 2{,}2052 \\ & \qquad\qquad 24{,}6340 \\ & \qquad\qquad \overline{4} = 6{,}158. \end{aligned}$$

Es kann sich mit Schwefelsäure verbinden und eine Säure bilden, welche ich *Sulfodraconsäure* nenne. Der sulfodraconsaure Baryt ist zusammengesetzt aus:

$$C_{24}\ H_{32}\ O_2,\ SO_3 + BaO.$$

Mit Salpetersäure giebt das Oel 5 neue krystallisirbare Säuren.

Das Sabinaöl hat dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie das Terpentinöl.

Das Cinnhydramid ist eine krystallisirte Substanz, welche ich bei der Behandlung des Zimmtöles mit Ammoniak erhalten habe. Seine Formel ist:

$$C_{18}\ H_{18}\ N_{⅔}\ O.$$

Das Substitutionsgesetz ist hierin nicht befolgt, denn das Zimmtöl hat 1 Aeq. Sauerstoff verloren und statt dessen 3 Aeq. Wasserstoff und Stickstoff aufgenommen. In der That entsteht die Verbindung aus folgender Reaction:

$(C_{18}H_{14}O_2+H_2)+H_4N_{⅔}=(C_{18}H_{14}N_{⅔}+H_2+H_2O)+H_2O$, welches ausscheidet.

Das Campherbromür ist ein krystallisirter Körper, welcher sich unmittelbar bildet, wenn man Brom und Campher zusammenbringt. Seine Formel ist:

$$C_{20}\ H_{32}\ O_2 + Br_4.$$

Es besitzt Eigenschaften, nach welchen man es als nichts anderes betrachten kann als ein Bromür; denn beim Zutritte der Luft zerfliesst es fast augenblicklich, es entwickelt sich Brom, und Campher bleibt zurück.

Ammoniak verwandelt es augenblicklich in Campher.

Die Destillation ändert es gleichfalls in Brom und Campher um, aber zu gleicher Zeit entwickelt sich ein wenig Bromwasserstoffsäure und es bildet sich eine kleine Menge einer öligen bromhaltigen Substanz. Diese letztere kommt durch folgende Reaction zu Stande:

$C_{20}H_{32}O_2+Br_4=C_{20}H_{30}Br_2O_2+H_2Br_2$, welches entweicht.

LXV.

Ueber die Chlornaphthalinsäure und Producte aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Naphthalinchlorüre.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. T. X. p. 947.)

1) Die Chlornaphthalinsäure ist gelb, krystallisirt und flüchtig, ohne dabei zersetzt zu werden. Die Salze, welche sie bildet, sind sehr schön und können krystallisirt erhalten werden; sie besitzen sehr auffallende Farben, welche in allen Tönen wechseln, vom Goldgelben bis zum Karminrothen, indem sie durch die orangen und rothen Nüancen hindurchgehen.

Die höchst merkwürdige Zusammensetzung der Säure wird ausgedrückt durch:

$$C_{20} H_8 Cl_2 O_3 + O_2.$$

Sie ist der Substitutionstheorie entgegen, denn das Naphthalin hat 4 Aeq. Wasserstoff verloren (H_8), welche durch 6 Aeq. von Sauerstoff und Chlor ersetzt sind.

2) Die Oxychloronaphthalose ist krystallisirbar, ohne Zersetzung flüchtig und wird durch Alkalien nicht verändert. Die Salpetersäure verwandelt sie in Naphthalinsäure. Ihre Formel ist:

$$C_{20} H_8 Cl_4 O_2.$$

Sie stellt Naphthalin dar, welches 4 Aeq. Wasserstoff gegen 4 Aeq. Chlor und Sauerstoff ausgetauscht hat.

3) Die Oxychloronaphthalenose krystallisirt in Nadeln, ist unverändert bei der Destillation, bei der Einwirkung der Alkalien und der Salpetersäure. Ihre Formel ist:

$$C_9 H_6 Cl_6 O.$$

Sie stellt ein Naphthalinradical dar, welches 11 At. Kohlenstoff ohne Substitution verloren hat. Diese 3 Verbindungen werden vermittelst der Salpetersäure auf die chlorwasserstoffsaure Chloronaphthalise erhalten.

LXVI.

Ueber eine neue Verbindung des Platinchlorürs mit Ammoniak, als Radical der Salze von Gros.

Von

JULES REISET.

(Compt. rend. T. X. p. 870.)

Wird das Platinchlorür mit flüssigem Ammoniak behandelt, so verwandelt es sich sehr schnell in eine Substanz von ausgezeichnet grüner Farbe, indem eine bedeutende Temperaturerhöhung stattfindet. Wird dieses grüne Pulver auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, so gleicht es in jeder Beziehung dem grünen Salze, welches Magnus entdeckt hat und welches nach der Formel $PtCl_2N_2H_6$ zusammengesetzt ist. Wie dieses besitzt es die Eigenschaft, mit Salpetersäure die merkwürdige Reihe von Salzen zu liefern, welche Gros entdeckt hat.

Wenn man, anstatt sich mit der Bildung des Magnus'schen Salzes zu begnügen, das Platinchlorür mit dem Ammoniak kocht, mit der Vorsicht, das verdampfte Ammoniak immer wieder zu ersetzen, so löst sich endlich das grüne Salz vollständig auf; wird die Flüssigkeit vorsichtig abgedampft, so liefert sie beim Erkalten sehr schöne Nadeln. Wird Magnus'sches Salz unmittelbar mit Ammoniak behandelt, so erhält man dieselben Krystalle.

Diese Krystalle sind auflöslich in Wasser und Ammoniak und werden aus diesen Auflösungen durch Alkohol niedergeschlagen. In einer Glasröhre erhitzt, verlieren sie zuerst Ammoniak bei einer Temperatur von ungefähr 250°, darauf condensiren sich dicke Dämpfe von Salmiak an den Wänden des Gefässes, und gegen das Ende der Erhitzung bemerkt man leicht die Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure; der nicht flüchtige Rückstand besteht aus reinem metallischen Platin. Kaustisches Kali entwickelt in der Kälte kein Ammoniak, seine Gegenwart wird erst bemerkbar, wenn man das Salz längere Zeit damit kocht. Die Analyse führte zu folgender Formel:

$$PtCl_2N_4H_{12},$$

also 1 At. Platinchlorür mit 2 At. Ammoniak.

Wenn man die Formel der von Gros erhaltenen Salze

betrachtet, die man bekommt, wenn man Salpetersäure auf das grüne Salz von Magnus einwirken lässt, so sieht man, dass die neue Verbindung, welche ich beschrieben habe, ein Radical ist, welches, mit Sauerstoff verbunden, die Rolle einer starken Basis spielt, fähig ist, Säuren zu sättigen und mit ihnen die Salze von Gros darzustellen.

Die allgemeine Formel von Gros ist:

$$Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12} + O; + Ac.$$

$Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12}\,O$ ist die Basis, welche eine Quantität einer Säure zu sättigen vermag, welche durch Ac angedeutet wird.

Es wurde mir leicht, mich davon zu überzeugen, dass der Körper, den ich analysirt habe, auch wirklich die Rolle eines Radicals spielen könnte. Behandelt man ihn mit Salpetersäure bei einer gelinden Temperatur, so entwickeln sich rothe Dämpfe; die filtrirte Flüssigkeit lässt ein Salz anschiessen, welches dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das salpetersaure Salz von Gros, nämlich:

$$Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12}\,O,\ N_2\,O_5.$$

Das Chlorür des Radicals, oder das chlorwasserstoffsaure Salz von Gros, wird sehr leicht erhalten, wenn man gasförmiges Chlor in die Auflösung des Körpers leitet; da das neue Chlorür sehr wenig in Wasser auflöslich ist, so fällt es nieder in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, dessen Zusammensezzung genau mit dem chlorwasserstoffsauren Salze von Gros übereinstimmt und dessen Formel $Pt\,Cl_2\,N_4\,H_{12} + Cl_2$ ist.

Die Existenz dieses Radicals erklärt sehr leicht die Reihe der Gros'schen Salze *).

LXVII.

Ueber den künstlichen Pyroxen in den Schlacken der Hohöfen.

Von

NOEGGERATH.

(Compt. rend. T. X. p. 897.)

Der künstliche Pyroxen ist nichts Neues mehr, seit Mitscherlich die Neigungswinkel dieser Substanz in den Schlak-

---

*) Vgl. die Abhandlung von Gros in Liebig's Ann. d. Pharm. Sept. 1838. Bd. XXVIII. S. 1.

ken aus den Kupferhütten von Fahlun aufgefunden hat und seit Mitscherlich und Berthier selbst dahin gelangten, wirkliche Krystalle dieser Substanz zu erhalten, indem sie die Bestandtheile derselben in einem Porcellanofen zu Sèvres zusammenschmolzen *).

Die Proben des künstlichen Pyroxens, welche ich der Academie mitzutheilen die Ehre habe, unterscheiden sich durch ihre Krystallform so, dass sie eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, sowohl ihrer selbst wegen, als auch durch die Beziehung zu ihrem Ursprunge. Man hat öfters Krystalle von der Grösse eines Zolles gefunden, mit Winkeln, welche sehr genau zu messen waren. Sie sind grünlich oder grau, mit einem Stich in's Violette. Obgleich sie undurchsichtig sind, nähern sie sich sehr dem Genus des Pyroxens, welches mit dem Namen des *Diopsid* bezeichnet wird. Die Krystalle bilden sich in sehr grosser Menge in den Schlacken des Hohofens von Olsberg bei Bigge, in dem Regierungsbezirke Arensberg, seit der Hohofen mit heisser Luft betrieben wird. Sie entstehen in den Höhlungen der Schlacke, welche über den Gang fliesst. Die Krystalle vereinigen sich so innig mit der amorphen Masse, dass diese Schlacke fast völlig aus Pyroxen gebildet zu sein scheint. In dem erwähnten Hohofen werden Eisenoxyde von Brilon geschmolzen. Das oxydirte wasserhaltige Eisen, welches man hinzufügt und das man aus einer benachbarten Grube erhält, scheint sehr die Bildung der Krystalle zu begünstigen. Das letztere liegt in einem Diorit, der sehr reich an Feldspath ist.

Indessen scheint die heisse Luft die hauptsächliche Ursache zu sein, welche zur Bildung dieser Krystalle beiträgt. Man hat sie niemals erhalten, als man dieselben Mineralien mit kalter Luft schmolz.

Dieser letztere Umstand würde sehr wichtig sein, wenn er allgemein festgestellt wäre. Da die Anwendung der heissen Luft in den Hohöfen von Tage zu Tage zunimmt, so könnte man leicht seine Aufmerksamkeit auf die Bildung der künstlichen Mineralien dabei lenken. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die Beispiele davon dann sehr vermehren werden.

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XXIV. p. 384.* D. Red.

LXVIII.

Ueber die Oxydation der Metalle durch Glas und den Mangel an Durchsichtigkeit bei alten Gläsern.

Von

GEORG KNOX.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag. März 1840. p. 226.)

In einem kürzlich erschienenen Werke über die Glasfabrication wird ein Versuch von Guyton Morveau erwähnt, bei dem 6 p.C. Kupferfeile mit zerstossenem Glase gemengt und geschmolzen worden war, worauf es eine durch die ganze Masse gleichförmig verbreitete rothe Farbe annahm, welche so dunkel war, dass sie das Glas beinahe undurchsichtig machte. Die Veranlassung zu diesem Versuche gab ein Arbeiter in der Glashütte, welcher einen erhitzten kupfernen Löffel in ein Gefäss mit geschmolzenem Glase getaucht hatte. Der kupferne Löffel schmolz. Die Scheiben wurden wie gewöhnlich gegossen und ausgeglüht, und als sie fertig waren, fanden die Arbeiter zu ihrem Erstaunen, dass nicht allein Körner metallischen Kupfers sich in der Substanz des Glases befanden, sondern dass auch gleichförmig gefärbte Streifen von schöner glänzend rother Farbe durch die ganze Masse vertheilt waren.

Der Versuch von Guyton Morveau, welcher nur eine Wiederholung von dem des Arbeiters war, scheint seine Aufmerksamkeit nur in geringem Grade auf sich gezogen zu haben, indem er glaubte, dass die Farbe von einer unvollkommenen Oxydirung herrühre, da das Kupferoxyd dem Glase eine grünliche Farbe ertheilt.

Anfangs glaubte ich, dass die rothe Farbe von der wirklichen Auflösung des metallischen Kupfers herrührte, indem sich die in der Masse befindlichen Kupferkügelchen nach dem Erkalten aus dem aufgelösten Zustande abgesetzt hätten. Um mich darüber aufzuklären, mengte ich Eisen, Blei, Kupfer, Silber, Wismuth, Antimon, Zinn, Gold, Platin, alle sehr fein zertheilt, mit gepulvertem Glas in verschiedenen Verhältnissen, und fand, dass Glas beim Mengen mit Eisenfeile fast eben so viel Eisen oxydirt und auflöst, wenn es damit im metallischen Zustande, als wenn es damit als Oxyd gemengt wird. Vom Kupfer wird

nur eine kleine Menge oxydirt und aufgelöst, indem es dem Glase eine grüne Farbe ertheilt, während der Ueberrest durch die ganze Masse als Kupferkügelchen und rothe Streifen verbreitet zurückbleibt, welche wahrscheinlich Oxydul sind, während vom Blei (gegen dessen Oxyd das Glas eine starke Verwandtschaft hat) sich nur ein kleiner Theil oxydirt, wenn es damit im metallischen Zustande gemengt wird, indem der Ueberrest als Kügelchen durch die ganze Glasmasse verbreitet ist. Zinn, Antimon und Wismuth werden leichter oxydirt und lösen sich leichter auf als Blei. Gold giebt dem Glase beim Schmelzen damit eine hellgrüne Farbe, welche desto dunkler wird, je mehr sich verhältnissmässig Kieselerde in dem Glase befindet, indem eine dunklere Farbe mit dem doppelt-kieselsauren als mit dem einfach-kieselsauren Kali entsteht und eine noch dunklere bei Anwendung von deutschem Glase (welches eine grosse Menge Kieselerde enthält). Goldkügelchen sind (wie beim Blei und Kupfer) durch die ganze Masse verbreitet. Wird die Hitze gesteigert und der das Gold enthaltende Schmelztiegel einige Stunden in dem Ofen gelassen, so nimmt das Glas eine blassrothe Farbe an, die es durch das Goldoxydul erhält. Wird Platinschwamm mit Glas geschmolzen, so sinkt er wegen seiner Unschmelzbarkeit auf den Boden des Tiegels. Wenn man Holzkohle mit Glas erhitzt, so wird eine grosse Menge oxydirt, während der Ueberrest das Aussehen eines mechanischen Gemenges hat.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass Glas bei einer hohen Temperatur nicht allein die Eigenschaft besitzt, die Metalle zu oxydiren und eine chemische Verbindung mit dem Oxyde zu bilden, sondern auch, nach erfolgter Sättigung, die Oxyde und wahrscheinlich auch die Metalle selbst im geschmolzenen Zustande aufzulösen, indem das letztere nach dem Erkalten des Glases als Kügelchen, welche in seinen Zwischenräumen verbreitet sind, abgesetzt wird (wenigstens scheint das Aussehen, welches das Glas hat, diese Meinung zu begünstigen).

Da die durch das Schmelzen der Metalle mit Glas erhaltenen Farben in vielen Fällen von denen abweichen, welche bei Anwendung ihrer Oxyde erhalten werden und das matte undurchsichtige Aussehen haben, welches bei altem Glase so merkwürdig ist, so führte mich diess auf die Annahme, dass die Alten keine jetzt

unbekannte Farbsubstanz anwandten, sondern dass sie, da ihnen die Mineralsäuren unbekannt waren, die Metalle entweder im metallischen Zustande, als Feilspäne, oder doch in einem unvollkommenen Zustande von Oxydation anwandten. Um über die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung zu entscheiden, wählte ich 3 Exemplare von Mosaikglas aus, welche Klaproth analysirt hat, und indem ich statt der Oxyde die Metalle in einem fein zertheilten Zustande in demselben Verhältnisse anwandte, erhielt ich gefärbtes Glas von fast derselben Farbe wie die Mosaiks, während die bei Anwendung der Oxyde erzeugten Farben nicht allein ganz verschieden, sondern das Glas auch hell und durchsichtig war.

Ein Glas von lebhaft kupferrother Farbe, das durchsichtig und sehr glänzend war, enthielt in 200 Gr. 142 Kieselerde, 28 Bleioxyd, 15 Kupfer, 2 Eisen, 5 Thonerde, 3 Kalk.

Ein anderes von einer hellen Grünspanfarbe enthielt in 200 Gr. 130 Kieselerde, 20 Kupferoxyd, 15 Blei, 7 Eisen, 13 Kalk, 11 Thonerde.

Ein Exemplar von blauem Glase enthielt in 200 Gran 163 Kieselerde, 19 Eisenoxyd, 1 Kupferoxyd, 3 Thonerde, ½ Kalk.

LXIX.

Darstellung von Kupferoxydul.

Sehr dicke Drähte von reinem russischem Kupfer wurden in einem Gay-Lussac'schen Muffelofen sogleich einer sehr heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, welche, nachdem sie eine halbe Stunde gedauert hatte, bis auf Dunkelrothglühhitze vermindert wurde. Nach mehreren Stunden wurde das Oxyd herausgenommen. Es bildete schwarze krystallinische Massen, welche zum Theil hohl waren und ein schön purpurrothes Pulver gaben. In den meisten befand sich ein dünner Metalldraht, um den sich das Oxydul krystallinisch herumgelegt hatte. Ein anderes Mal wurde die Dunkelrothglühhitze ungefähr 8—9 Stunden unterhalten. Beide Producte wurden durch Wasserstoff reducirt.

		1.	2.
Erste Portion.	Cu	88,66	88,54
	O	11,34	11,46.

		1.	2.	3.
Zweite Portion.	Cu	88,70	88,61	88,65
	O	11,30	11,39	11,35.

R. F. Md.

LXX.

Versuche über die Stärke und den Preis der Beleuchtung mit Stearinsäurekerzen (Milly-Kerzen)

sind von Karmarsch und Heeren angestellt worden (*Mitth. des Gewerbevereins im Königr. Hannover. Liefr. 20*). Es ergiebt sich aus denselben, dass die Leuchtkraft der Millykerzen nur drei Viertel von der der Wachskerzen ist, dass also, um beide Arten von Beleuchtung in gleichem Grade ökonomisch zu machen, die Milly-Kerzen auch nur drei Viertel des Preises der Wachskerzen kosten müssten.

LXXI.

Fabrication von chlorsaurem Kali.

Hr. Pelouze hat ein neues Verfahren hierzu vorgeschlagen. Es besteht darin, dass man kohlensaures Natron statt des kohlensauren Kali's anwenden soll. Bei der Zersetzung des kohlensauren Natrons durch Chlor mit den geeigneten Vorsichtsmaassregeln erhält man Kochsalz und chlorsaures Natron, das man dann leicht durch eins der wohlfeilen, im Handel vorkommenden Kalisalze in chlorsaures Kali verwandeln kann (*Journ. de pharm. Mars 1840*).

LXXII.

Ueber das sogenannte Phosphorhydrat.

Von

R. F. MARCHAND.

Pelouze *) hat zuerst die weisse Kruste, welche den

---

*) Poggend. Ann. Bd. XXV. S. 188.

alten Phosphor bedeckt, für ein Hydrat desselben erklärt, wogegen H. Rose *) dieselbe nur für Phosphor in einem andern Aggregationszustande erklärt. Mulder **) glaubt dagegen, die weisse Phosphorkruste sei eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff. Er hat bemerkt, wie die weissen Phosphorstangen von lufthaltigem destillirtem Wasser roth gefärbt wurden, und hat eine ähnliche weisse Substanz unmittelbar erhalten, als er Phosphorwasserstoff auf rothes Phosphoroxyd leitete.

Ich war im Besitze eines sehr schönen, fast völlig glasähnlichen durchsichtigen Phosphors, welchen ich in destillirtem Wasser dem Lichte aussetzte, in der Absicht, eine möglichst grosse Quantität der weissen Kruste zu erhalten. Zuerst wurden die Stangen roth gefärbt, und dort, wo directes Sonnenlicht auf sie einwirkte, erhielt sich diese rothe Färbung viel länger als an andern Stellen, wo sie schneller in die weisse Kruste überging. Nach einem Jahre war die Kruste so dick geworden, dass eine grosse Quantität *rein* abgeschabt werden konnte, ohne sie mit unverändertem Phosphor zu verunreinigen. Wie Rose es gethan, wurde diese weisse Masse zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst, in einer Porcellanschale über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebracht und mehrere Tage im luftleeren Raume gelassen. An dem ersten Abende war ein schwaches Leuchten zu bemerken, welches aber bald verschwand. Als Luft hinzugelassen wurde, entzündete sich die Masse, ganz eben so, wie es Phosphor gethan haben würde, wenn man ihn ähnlichen Umständen ausgesetzt hätte.

Mein ganzer Vorrath der weissen Substanz war bei diesem Versuche geopfert worden, und ich fürchtete, wiederum wenigstens ein Jahr warten zu müssen, ehe ich genug von der Kruste erhalten könnte, um den Versuch zu wiederholen. Ich bemerkte indessen zu meinem Erstaunen, dass schon nach wenigen Wochen die ganz rein abgeschabten Cylinder sich wieder mit einer Haut überzogen, welche nach 3—4 Monaten so dick geworden war, dass man genug Ausbeute davon sammeln

*) Ebend. Bd. XXVII. S. 563.

**) D. Journ. Bd. XIII. S. 383.

konnte. Ich verfuhr mit dieser auf ähnliche Weise wie früher, nur dass ich die Trocknung der Substanz mit Schwefelsäure unter einer Glocke vornahm, welche nicht luftleer gemacht wurde. Darauf brachte ich, wie Rose, dieselbe in eine lange gewogene Glasröhre, deren unteres Ende zugeschmolzen war, bestimmte ihre Quantität und tauchte sie in heisses Wasser. Dabei bemerkte ich in dem kälteren Theile der Röhre eine so unbedeutende Quantität Wasser, dass ich sie nur auf hygroskopische Feuchtigkeit schieben kann, welche zufällig beim Phosphor zurückgeblieben war. Diese wurde sorgfältig entfernt und der Rückstand, *welcher sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt hatte*, gewogen. Das Gewicht hatte um fast nichts abgenommen.

I. 0,5285 Gr.	weisse Substanz	0,0005 Gr. Verlust.
II. 0,729 —	— —	0,0005 — —
III. 0,63225—	— —	0,00025— —

Man kann wohl rechnen, dass diese Differenzen nur zufällig sind. Der geschmolzene Phosphor war völlig weiss, eben so wie der ursprüngliche, aus dem der dunklere rothe entstanden war.

Es schien mir diess zu beweisen, dass Rose's Meinung die richtige sei. Indessen sind Mulder's Angaben so direct, dass ich namentlich auf diese noch Rücksicht nehmen zu müssen glaubte. Ich brachte daher weiss gewordene Phosphorstangen in lufthaltiges Wasser und liess sie darin mehrere Wochen liegen, ohne eine Farbenveränderung zu bemerken, leitete sodann auf dieselben unter Wasser Sauerstoff, gleichfalls ohne bemerkbare Wirkung. Dieselben Versuche wurden mit den abgeschabten Rinden angestellt, eben mit demselben Erfolge. Es scheint also bei Mulder's Versuchen noch etwas Anderes im Spiele gewesen zu sein. Die Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff habe ich gleichfalls dargestellt und sie, wie Mulder, der weissen Rinde sehr ähnlich gefunden, doch namentlich in ihrem Verhalten in der Hitze sehr verschieden.

Ich glaube deshalb annehmen zu müssen, die weisse Rinde sei nur, wie Rose zuerst behauptet hat, Phosphor in verändertem Aggregationszustande.

LXXIII.

Ueber das Vorkommen der Harnsäure in der Gartenschnecke und andern Specten der Gattung Helix.

Von

C. MYLIUS in Berlin.

Ein Aufsatz über die Bestandtheile der Gartenschnecke von Figuier im *Journ. de Pharm. 1840. p. 113* veranlasst mich, eine vor mehreren Jahren gemachte Beobachtung über das Vorkommen der Harnsäure in denselben mitzutheilen. Figuier glaubt, die (vielleicht problematische) Wirksamkeit der *Helix pomatia* gegen Schwindsucht nicht dem Schleime zuschreiben zu dürfen, und suchte deshalb andere nähere Bestandtheile darin auf. Er erhielt aus denselben, nachdem sie durch Schlagen mit einer Ruthe in Wasser von dem Schleime befreit und dann mit Aether extrahirt worden waren, durch Abdampfen des letzteren ein, wie er sagt, schwefelhaltiges *fettes Oel*, das er sogleich mit dem Namen *Helicin* belegt und in den Arzneischatz einführt. *Harnsäure* suchte er vergeblich in den Excrementen.

Nach meiner Erfahrung befindet sich diese in einem drüsigen Organ, unmittelbar unter der Schale, also ohne Zweifel der Harnblase, in fester Form secernirt, so dass sie, durch die bedeckende Haut weiss durchschimmernd, sogleich sichtbar wird. Um sie zu gewinnen, hat man nur nöthig, das Organ aufzuschneiden und den darin enthaltenen weissen Brei in ein Probirgläschen zu streichen. Ist von mehreren Schnecken eine Quantität gesammelt, so wird sie mit Wasser öfters geschüttelt, wodurch der Schleim suspendirt und abgegossen werden kann, während die Harnsäure sich zu Boden setzt. Diese einfache, ganz mechanische Operation genügt, um das Product rein zu gewinnen, und giebt einen abermaligen Beweis, wie nöthig, selbst bei den kleineren Thieren, eine gesonderte Untersuchung der einzelnen Absonderungsorgane ist; ganze Thiere mit chemischen Agentien zu behandeln, ist unschicklicher, als in der Phytochemie ganze Pflanzen mit Wurzeln, Stengeln, Blättern, Blüthen und Früchten.

Die so gewonnene Harnsäure, welche von frischen Schnecken rein weiss ist, zeichnet sich dadurch aus, dass sie keine

krystallinischen Theilchen enthält, sondern ein pulveriges Ansehen hat und, gelinde bewegt, wie *Lycopodium* rollt. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigen sich die Körnchen vollkommen sphärisch, durchscheinend und von verschiedener Grösse, die grössten 0,00014, die kleinsten 0,00006 und im Durchschnitt 0,00010 eines pariser Zolles; wenige waren durch die Gewinnung zerbrochen *).

Die Ausbeute beträgt von jeder Gartenschnecke ungefähr 1¾ Gr. Die Harnsäure kommt in gleicher Weise auch in anderen Species der Gattung *Helix* vor; ich fand sie in *Helix pomatia*, *H. nemoralis* und *H. hortensis*, aber nicht in den Wasserschnecken der Gattungen *Limnaea* und *Planorbis*.

Um die Identität des Stoffes mit Harnsäure festzustellen, wurden folgende Versuche gemacht:

Wasser, kalt damit behandelt, löst nichts davon auf; in der Siedehitze unmerklich; aber beim Erkalten bildet sich eine ziemlich undurchsichtige Milch. Die Lösung röthet Lakmus. Aether löst nichts auf.

Alkohol wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme darauf ein, eben so wenig Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure.

Salpetersäure bewirkt Auflösung mit Aufbrausen; die Auflösung wird durch Zusatz von Ammoniak geröthet, und wenn dieselbe vorher verdunstet und den Dämpfen von Ammoniak ausgesetzt wurde, entstand eine prächtige Purpurfarbe.

Concentrirte Kalilauge löste nichts, aber sogleich bedeutend beim Verdünnen; damit gekocht, entwickelt sich daraus *kein* Ammoniak; Säuren scheiden Harnsäure wieder als ein weisses Pulver ab. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt kohlensaures Ammoniak und es entweicht Ammoniakgas; später zeigt sich ein sehr bemerkbarer Geruch nach Blausäure, Brandöl, und etwas Kohle bleibt zurück. Im Platintiegel verbrennt die Substanz ohne Rückstand.

Aus diesen Versuchen geht zugleich hervor, dass in den

---

*) Die mikroskopische Untersuchung wurde mit einem grossen Schieck'schen Instrumente angestellt, bei einer 600- und 1000fachen Vergrösserung. Wenn man die Kügelchen zerdrückte, zeigten die Fragmente keine krystallinische Structur. R. F. Md.

bezeichneten Schnecken die Harnsäure weder an Ammoniak, noch an feuerbeständiges Alkali gebunden ist, sondern in reinem Zustande die Secretion bildet. Schon früher hat Jacobson die Harnsäure in den Gartenschnecken gefunden, aber nicht die Reinheit derselben nachgewiesen.

LXXIV.

Literarische Nachweisungen.

Poggend. Ann. der Phys. 1840. 5.

Ueber die Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorgas. Von L. R. Fellenberg.

Ueber die Gichtgase des Kupferschieferofens zu Friedrichshütte bei Rothenburg. Von R. Bunsen.

Beiträge zur Kenntniss des Feldspathes. Von H. Abich.

Ueber den Euxenit, eine neue Mineralspecies. Von Th. Scheerer.

Ueber zwei natürlich vorkommende Arsenikstufen des Eisens. Von demselben.

Ueber die Zusammensetzung des Lievrits. Von C. Rammelsberg.

Der Danburit, eine neue Mineralspecies. Von Ch. U. Shepard.

Ann. d. Chem. u. Pharm. April.

Chem. Notizen. Von R. Böttger. (Ueberziehung von Kupfer und Messing mit einer Zinkschicht auf nassem Wege. Der Russ, ein unwesentlicher Bestandtheil der Braconnot'schen Tinte. Ueber die von Erglühen begleitete Zersetzung mancher Stoffe mit Bleiüberoxyd. Pyrophore. Anwendung des Kreosots bei Verbrennungen. Entstehung der Ameisensäure bei Zersetzung der Weinsäure durch Mennige. Darstellung des Xyloidins.)

Untersuchung der Flüssigkeit der Froschgeschwulst (Ranula). V. L. Gmelin.

Der Zustand der Chemie in Preussen. Von J. L.

Dieselben. Mai.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Bittermandelöles. Von N. Zinin.

Neues Mineral von Langbanshytta bei Fahlun. Beschrieben und analysirt vom Prof. O. B. Kühn in Leipzig.

Phosphorsaures Kupferoxyd von Hirschberg an der Saale im Reuss. Voigtlande. Analysirt von demselben.

Ueber das Verhalten des essigsauren Zinkoxyds in höherer Temperatur. Von K. Völckel.

Ueber die Rhodizonsäure. Von T. F. Heller.

Ueber die Säure im Terpentinöl.

Reactionen. Von W.

Ueber Leinöl und Leinölfirniss und über das Verhalten des Phosphors gegen ätherische Oele. Von L. Jonas.
Jodgehalt der Pottasche. Vorkommen des Jods in Pflanzen.

Archiv der Pharm. Mai.

Beiträge zur chem. Kenntniss der äther. Oele. Von R. Brandes.

Dasselbe. Juni.

Ueber Bernsteinsäure im Retinit, der Braunkohle etc. V. Cerutti.
Darstellung des Jodeisens. Von Voget.

Repert. d. Pharm. Bd. XXI. Heft 2.

Ueber die Wirkungen des Strychnins. Von Girl.
Ueb. die Kennzeichen des ächten braunen Catechu. V. H. Reinsch.
Untersuchung d. Cannabis sativa. Von Schlesinger.

Jahrbuch der praktischen Pharmacie. 3. Jahrg. 1. Liefr. 1. Hälfte.

Cannabis sativa und Urtica dioica. Analysirt von Bohlig.
Untersuchung d. Radix levivistici. Von Riegel.

Literatur.

Kritische Beleuchtung der Werner'schen Gangtheorie aus dem gegenwärtigen Standpuncte der Geognosie. Von Friedrich Constantin Freiherrn von Beust, k. s. Bergrath. Freiberg. Verlag von J. G. Engelhardt. 1840. 8. 2 Thlr.

Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie zur schnellen Uebersicht und leichten Repetition. Bearbeitet von Dr. C. G. Lehmann. Leipz. bei Fr. Volkmar. 1840. 12. 1 Thlr. 12 Gr.

J. S. T. Gehler's physikalisches Wörterbuch, neu bearbeitet von Gmelin, Littrow, Muncke, Pfaff. 9. Bd. 3. Abtheil. V. Leipzig bei E. B. Schwickert. 1840.

Handbuch der Pharmacie etc. Von P. L. Geiger. 5. Aufl., neu bearbeitet von Dr. Justus Liebig etc. 5. Lief. Heidelberg bei C. F. Winter. 1839.

Technologische Encyklopädie oder alphabetisches Handbuch der Technologie, der technischen Chemie und des Maschinenwesens. Zum Gebrauche für Kameralisten, Oekonomen, Künstler, Fabricanten und Gewerbtreibende jeder Art. Herausgegeben von Joh. Jos. Prechtl, k. k. ö. wirkl. Regierungsrathe u. Director des k. k. polytechn. Instituts etc. 10. Bd. Mühlen-Papierfabrication. Mit den Kupfertafeln 203—230. Stuttgart 1840. Im Verlage d. J. G. Cotta'schen Buchhandl. Wien, bei Gerold. 8.